



ANÁLISIS DE MUESTRAS METÁLICAS SOMETIDAS DURANTE UN AÑO A LA ATMÓSFERA CORROSIVA DEL TEIDE

Autora: Carmen Arbeloa Llorente

Directores: Gurutze Pérez y Carlos Berlanga

Pamplona, 12 de junio 2020

Resumen:

Este papel consiste en el desarrollo un estudio exhaustivo de los efectos que sufren los metales expuestos a ambientes volcánicos corrosivos, para poder seleccionar el material idóneo para la fabricación de prototipos de generadores termoeléctricos en el Teide. El Proyecto Electrovolcán busca producir energía eléctrica proveniente de la geotermia para saciar la demanda de la isla de Tenerife, comenzando por el puesto de control del Teide. Para poder conseguirlo, se colocaron hace un año y medio varias muestras metálicas cerca de una fumarola del Teide que han sido analizadas en este Trabajo de Fin de Grado.

Para completar el estudio, ha sido necesario analizar todos los artículos existentes en relación con la corrosión en atmósferas volcánicas, con presencia de azufre, algo muy característico de estos ambientes tan extremos, a la vez que dañino para los elementos expuestos.

Agradecimientos:

Quiero agradecer el poder haber terminado la carrera a mi familia, a mis amigas, a mis amigos, a la gente nueva que he conocido y a los profesores. Es decir, a todas las personas que han estado hasta el último momento creyendo en mí. Sobre todo, cuando, por más fácil que fuera, más complicado se me hacía tirar del carro. Porque, aunque a veces dé la impresión de que es mérito propio, esto no lo he sacado sola.

Quiero dar las gracias en especial a mis tutores del TFG: Gurutze y Carlos. Pese a las circunstancias tan nuevas y raras que hemos vivido (y seguimos) por el COVID-19, me lo habéis puesto mucho más fácil. Gracias.

Ahora, me siento un poco más ligera. ¡Toca volar!

Índice

0. Palabras y conceptos clave	4
1. Antecedentes y objetivos	5
2. Introducción	8
2.1 Objetivo del Proyecto Electrovolcán	8
2.2 Composición química de atmósfera corrosiva del Teide	14
2.2.1 Datos de composición química de gases	14
2.2.2 Datos de temperaturas y evolución según la profundidad	14
2.3 Problemas de corrosión en materiales metálicos	15
2.3.1 Materiales empleados habitualmente en prototipos de generación termoeléctrica	19
2.3.2 Recubrimientos para corrosión en ambientes ácidos	20
3. Estado del arte	28
3.1. Estudios de materiales en ambientes volcánicos	28
3.2 Degradación de materiales metálicos y otros elementos	40
4. Ensayos en laboratorio	42
4.1 Ensayos realizados previamente	42
4.2 Nuevos ensayos a realizar en campo	46
5. Análisis de resultados	49
6. Conclusiones	77
7. Planes de futuro	79
8. Bibliografía	80

0. Palabras y conceptos clave

- **Geotermia:** energía térmica en el interior de la Tierra que se convierte en energía eléctrica y térmica.
- **Fumarolas:** columnas de humo que salen del interior de los volcanes a pesar de no estar en erupción o en activo. Según la RAE, una fumarola es la emisión de gases y vapores procedentes de un conducto volcánico o de un flujo de lava. Si se encuentran cerca de la cumbre de una montaña (es el caso del Teide, cerca del cráter del volcán) se llaman fumarolas somitales.
- **Corrosión:** efecto que sufren los materiales susceptibles a ambientes con ácidos presentes. Se suele comparar con la oxidación.
- **Generador termoeléctrico:** dispositivo térmico que es capaz de transformar el calor del interior de la Tierra en electricidad.
- **Módulo termoeléctrico:** pequeña máquina térmica indispensable para el funcionamiento de los generadores termoeléctricos. Se les da también el nombre de módulo Peltier, debido a uno de los efectos en los que se basa su tecnología. Están basados en varios efectos: efecto Seebeck, efecto Peltier Thomson y Joule.
- **Fluido calor-portador:** fluido que se encarga de transmitir el calor absorbido de una fuente de calor (foco caliente) hasta el foco frío, el que absorberá el calor cedido por este fluido.
- **Productos de corrosión:** acumulación de compuestos químicos en la superficie del material expuesto a ambientes corrosivos, generados debido a la reacción entre los compuestos químicos de la atmósfera y el material.
- **Azufre:** elemento químico (S), presente en ambientes volcánicos. Sus formas características suelen ser los compuestos dióxido de azufre (SO₂) y ácido sulfhídrico (H₂S).

1. Antecedentes y objetivos

El presente Trabajo de Fin de Grado tiene la finalidad de realizar un amplio estudio sobre los efectos que sufren los materiales expuestos a atmósferas corrosivas. Concretamente, se busca analizar 8 muestras de diferentes materiales metálicos que han estado expuestas a la atmósfera volcánica del Teide, en Tenerife (Islas Canarias) durante un año.

El Teide es un volcán presente en Tenerife (Imagen 1), en las Islas Canarias (España), de 3718 metros de altura respecto al nivel del mar. Es el pico más alto de España y el tercer mayor volcán de la Tierra desde su base en el lecho marino hasta su pico, siendo la altura de 7500 metros.



Imagen 1. Volcán Teide en Tenerife, Islas Canarias (España). TFM Amaia Garacoechea Sáenz.

En las inmediaciones del volcán, se colocaron las muestras a analizar. Éstas son de los siguientes materiales: acero galvanizado, cobre, plata, acero inoxidable A304, latón, acero inoxidable A316L, titanio y aluminio anodizado. Son metales muy variados, ya que se desea encontrar el o los materiales más óptimos para la construcción e implantación de generadores termoeléctricos en zonas en las que exista posibilidad de aprovechar la energía geotérmica para convertirla en energía eléctrica. Se colocaron muestras metálicas para exponerlas tanto a la atmósfera aérea como al terreno corrosivo. Por ello, será necesario realizar 2 estudios simultáneamente: el estudio de las muestras metálicas que han sido enterradas en el suelo del Teide y el estudio de las muestras que han estado expuestas al ambiente del Teide. Este Trabajo de Fin de Carrera se centrará en el segundo.

Antecedentes:

Estas muestras metálicas han estado un año, desde el 20 de diciembre de 2018 hasta el 20 de diciembre de 2019, en el Teide debido a que, previamente, se instalaron generadores termoeléctricos en el Teide (es una zona en la que existen temperaturas de 200 °C en la superficie y hasta 600°C a 3 metros de profundidad) y al poco tiempo, los daños que produjo la capacidad de corrosión de la atmósfera fueron muy notables, tanto en la superficie de los dispositivos como en su interior, dañando piezas más pequeñas y módulos termoeléctricos.

Toda esta labor la lleva a cabo el grupo de investigación ITF (Ingeniería Térmica y de Fluidos), formado por profesores e investigadores de la Universidad Pública de Navarra. El proyecto se comenzó en 2018 y a día de hoy continúa en curso con estudios como el presente, ensayos en cámaras y diseño de nuevos prototipos.

Objetivos:

El objetivo global que se pretende con este estudio consiste en encontrar los materiales más apropiados para afrontar óptimamente la presencia de corrosión en el ambiente volcánico, cumpliendo además las características adecuadas para su aplicación en prototipos de generación termoeléctrica.

Para lograr este objetivo global es necesario comenzar con un estudio del estado del arte, en cuanto a comportamiento de materiales metálicos en ambientes ácidos se refiere. Se propone la realización de una revisión bibliográfica exhaustiva en materiales que trabajan en ambientes volcánicos y su comportamiento a largo plazo, a la vez que se ampliará la información mediante la búsqueda de trabajos en otros ambientes, que tengan en común la presencia de azufre.

Además de este estudio teórico, el plan inicial de este Trabajo de Fin de Grado se definió en diferentes fases, en las que además del estudio previo de la situación del Proyecto Electrovolcán y del estado del arte referido al comportamiento de los materiales frente a corrosión, se incluían diferentes ensayos experimentales, como un análisis superficial de las muestras sometidas al ambiente de las fumarolas del Teide, además del análisis microscópico de las mismas y ensayos mecánicos. Algunos de estos ensayos se han podido llevar a cabo, mientras que otros han resultado imposibles de realizar por las circunstancias sobrevenidas por la declaración del Estado de Alarma del 14 de marzo de 2020. Esto, ha impedido la vuelta a los laboratorios de la Universidad Pública de Navarra, por lo que nos hemos visto obligados a reestructurar el Trabajo, llevándolo a una aplicación más teórica y analítica de la corrosión en diferentes ambientes (volcánicos, petroquímicos, etc.) y perdiendo lamentablemente la carga práctica establecida en el inicio como uno de los objetivos.

Como parte de los objetivos de este trabajo, se mantendrá el análisis visual consistente en describir la superficie de las muestras y anotar todas las anomalías que presenten, para posteriormente analizarlas. Se realizarán fotografías, y se observarán las muestras a través del microscopio, para poder determinar los efectos causados por la corrosión en el interior del material. Finalmente, en posteriores trabajos, se propone como objetivo la realización de ensayos que puedan demostrar si existen variaciones en las propiedades mecánicas de los materiales que sean achacables a la degradación sufrida por su exposición a ambientes corrosivos.

Como ya se ha mencionado, parte de la fase experimental se llegó a comenzar en fechas previas al estado de alarma. Afortunadamente, se pudo cumplir con la toma de fotografías de las muestras metálicas corroídas, establecida antes de la declaración del fin de la actividad presencial de la universidad, por lo que se cuenta con fotografías y un futuro análisis superficial de las muestras que conformarán parte del estudio de la corrosión de los materiales metálicos en el Teide.

Resumiendo, los **objetivos** específicos del actual Trabajo de Fin de Grado son los siguientes:

- Estudio del origen del Proyecto Electrovolcán y descripción de las etapas previas a la colocación de las muestras en el Teide realizadas por el grupo ITF.

- Estudio y descripción de la atmósfera volcánica del Teide.
- Estudio del estado del arte, en cuanto al deterioro de los diferentes materiales y estructuras, debido a la corrosión en atmósferas con características comunes a la de las fumarolas volcánicas.
- Análisis de posibles opciones de barreras frente a la corrosión.
- Descripción de ensayos previos de corrosión a muestras metálicas.
- Análisis superficial de las muestras metálicas: pesado y toma de medidas, descripción de la superficie y de efectos posiblemente provocados por la atmósfera volcánica.
- Valoración de posible solución a la corrosión.
- Establecer planes de futuro: corte, pulido y empastillado de las muestras para después realizar observación a microscopio, ensayos mecánicos, medición de elementos de productos de la corrosión, análisis con microscopio electrónico de barrido y Rayos X, etc.

2. Introducción

2.1 Objetivo del Proyecto Electrovolcán

La energía Geotérmica se considera la mayor fuente de energía renovable disponible a nivel mundial [13], y tiene una característica que el resto de las renovables carecen de ella: no se ve afectada por el tiempo meteorológico.

Aun así, la generación de electricidad basada en la geotermia es inferior al 0,4% de la generación global de electricidad [14], correspondiendo a una potencia de 13,5 GW, que resulta insignificante frente a la potencia generada por energía hidráulica (1096 GW), eólica (487 GW) o fotovoltaica (303 GW).

Esto se debe a que el aprovechamiento de la energía geotérmica supone una elevada inversión inicial que requiere un largo periodo de retorno y de construcción, además de presentar dificultades al evaluar los recursos y la modulación.

Por ello, uno de los retos europeos y de la estrategia española de Ciencia, Tecnología e Innovación es determinar los beneficios que se obtienen de la utilización de la geotermia de alta entalpía para generar electricidad de manera eficiente, sostenible y limpia bajo el punto de vista medioambiental y a precios competitivos.

Existen tres novedosos enfoques para aprovechar la energía geotérmica de manera que sea productiva: energía geotérmica coproducida a partir de petróleo o “gas fields” (reservas de gas, zonas en las que queda el gas atrapado), sistemas de energía geotérmica mejorados y nuevas tecnologías, como lo son los generadores termoeléctricos.

Tradicionalmente, para generar electricidad a partir del calor del interior de la Tierra se ha necesitado un sistema geotérmico. Los sistemas geotérmicos se caracterizan por presentar los siguientes elementos: una fuente de calor, un fluido calor-portador y un reservorio.

A pesar de ello, normalmente no se encuentran disponibles en la naturaleza al completo. Esto ocurre en el campo aplicado a la energía geotérmica más extenso en el mundo: la roca caliente seca (Hot Dry Rock, HDR). En Estados Unidos representa el 99% de los recursos disponibles. Lo que dificulta su aprovechamiento es la falta de tanto reservorio natural como de fluido calor-portador.

Actualmente, sólo existe un proceso capaz de generar energía eléctrica basada en los campos de HDR: sistemas geotérmicos mejorados (Enhanced Geothermal System, EGS). Consiste en crear un sistema geotérmico de manera artificial. Éste se basa en perforar sondeos de 1550-2500 metros de profundidad con un fluido a alta presión para obtener vapor a temperaturas entre 100°C y 300°C capaces de generar electricidad mediante el turbinado del fluido calor-portador generado.

Esta fractura hidráulica resulta ser crítica, ya que llega a inducir seísmos. Esto puede generar un gran impacto en el medio ambiente, además de convertir las zonas de aplicación en un espacio peligroso, debido a que se trata de espacios relacionados con actividad volcánica.

Para afrontar esta situación, los **generadores termoeléctricos** (Thermoelectric Generators, TEGs) son una alternativa de generación eléctrica, que aprovecha la energía geotérmica de una manera más respetuosa con el medioambiente que las opciones nombradas anteriormente. Hasta ahora nunca se había intentado emplear la termoelectricidad para aprovechar este potencial calorífico, por lo que el Proyecto Electrovolcán resulta ser algo muy novedoso.

Su primer y principal objetivo es desarrollar, por primera vez a nivel mundial, un generador termoeléctrico (GTE) de efecto Seebeck, que es capaz de generar energía eléctrica renovable a partir de calor volcánico que llega a la superficie, con un impacto medioambiental mínimo.

El Proyecto Electrovolcán tiene dos tipos de instalaciones, siendo dos aplicaciones diferentes de esta tecnología:

- 1) Generadores termoeléctricos para producir energía eléctrica a partir de geotermia de alta temperatura (entre 200°C y 600°C a 3 m de profundidad, condiciones del suelo volcánico del Teide).
- 2) Dispositivo de GTE capaz de suministrar energía eléctrica todo el año a las instalaciones de monitoreo de vigilancia volcánica, convirtiéndolas en autónomas.

Características de los generadores termoeléctricos:

Los generadores termoeléctricos son dispositivos con estructura metálica capaces de transformar directamente el calor en electricidad y viceversa. No precisan de partes móviles, ya que se trata de una tecnología basada en la física de estado sólido (estudia la materia condensada, con moléculas muy juntas). Esto minimiza el mantenimiento, aporta robustez, fiabilidad y la compacidad de la termoelectricidad.

Son capaces de trabajar en yacimientos de roca caliente seca entre 200°C y 600°C. Además, esta tecnología no modifica el medio natural ni altera el equilibrio del sistema geotérmico, puesto que no son necesarios procesos de inyección ni de intercambio con fluidos fríos que utilicen la capacidad calorífica de la roca.

La transformación de calor en electricidad (y viceversa) se produce directamente en los módulos termoeléctricos, basándose en el efecto de Seebeck, descubierto por el físico alemán Thomas J. Seebeck en 1821: convertir la diferencia de temperatura en diferencia de voltaje eléctrico y viceversa.

Un módulo termoeléctrico (MTE) es una pequeña máquina térmica en la que la corriente de electrones actúa como fluido de trabajo sin elementos móviles. Se compone de varios pares termoeléctricos, conectados eléctricamente en serie y térmicamente en paralelo. Cada par se compone, a su vez, de dos termoelementos semiconductores diferentes (tipo n: predominan electrones libres; tipo p: predominan huecos libres) conectados físicamente mediante uniones metálicas. Para aportar firmeza al conjunto y aislar eléctricamente el circuito interior, se emplean dos sustratos rígidos de material cerámico.

Transforman el salto de temperatura entre sus caras caliente y fría en energía eléctrica. Por este motivo es importante conseguir que la cara del foco caliente se encuentre a la temperatura más alta posible y la cara del foco frío a la temperatura más baja que logremos conseguir. La eficiencia de estos módulos termoeléctricos aumenta conforme la diferencia de temperatura entre sus lados es mayor, así que el objetivo de este tipo de aplicaciones es conseguir optimizar las temperaturas de estas caras para lograr una mayor generación de energía eléctrica.

- Características de un MTE:

Cada módulo presenta entre 200 y 600 termoelementos de base cuadrada de entre 1 y 9 mm² y altura entre 0,5 y 3 mm. El área de la base del módulo es también cuadrada, con entre 30 y 60 mm de lado y entre 3 y 6 mm de altura. Se puede apreciar su geometría en la Imagen 2.

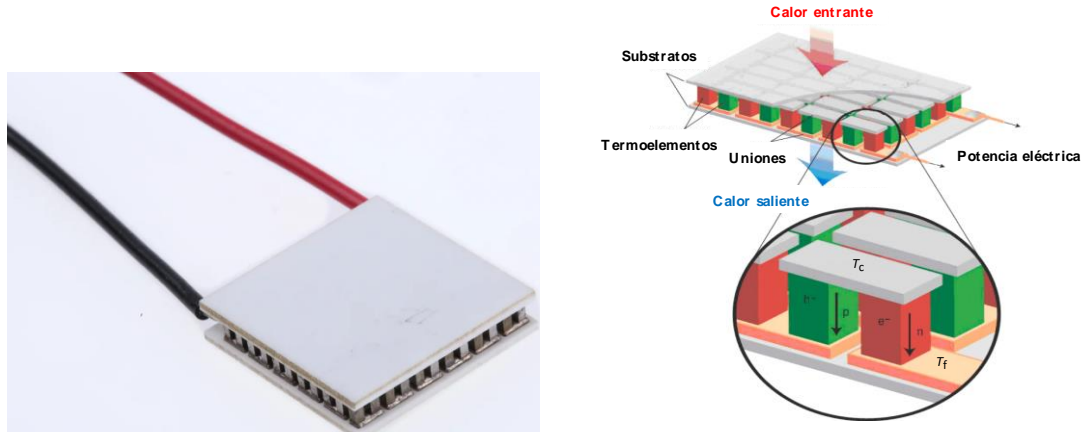


Imagen 2. Ejemplo de módulo Peltier Fuente: RS Components.

Un generador termoeléctrico se compone de uno o varios módulos conectados entre sí, dándose en éstos el cambio de energía directamente. Unidos a estos módulos, se diseñan otros elementos que consiguen optimizar las temperaturas que se obtienen en las caras de los módulos Peltier. Estos elementos son intercambiadores de calor, con diferentes configuraciones, que se emplean tanto en el lado de la cara caliente como en el de la cara fría, ya que se busca optimizar el resultado.

La tecnología de los generadores termoeléctricos, que se barajan en los primeros diseños correspondientes al proyecto del que forma parte este trabajo, va a emplear un intercambiador de tipo termosifón que está en contacto con el foco caliente del suelo para absorber calor de éste y transmitirlo a los módulos Peltier, que están situados encima de la superficie del suelo. Estos convierten parte del flujo calorífico en energía eléctrica. El resto de calor no convertido se evacúa al ambiente mediante otro intercambiador termosifón en contacto con el lado frío de los MTE y el aire exterior.

Los elementos tipo termosifón que se emplean como intercambiadores de calor en los diseños preliminares de los generadores termoeléctricos para esta aplicación, se pueden apreciar en el esquema de la ilustración 3. Consisten, principalmente, en recipientes con un fluido en el interior de los mismos, que entrará en ebullición al recibir la potencia calorífica cedida por el medio. En la parte superior, los termosifones tendrán sistemas de evacuación del calor al contacto con la atmósfera exterior.

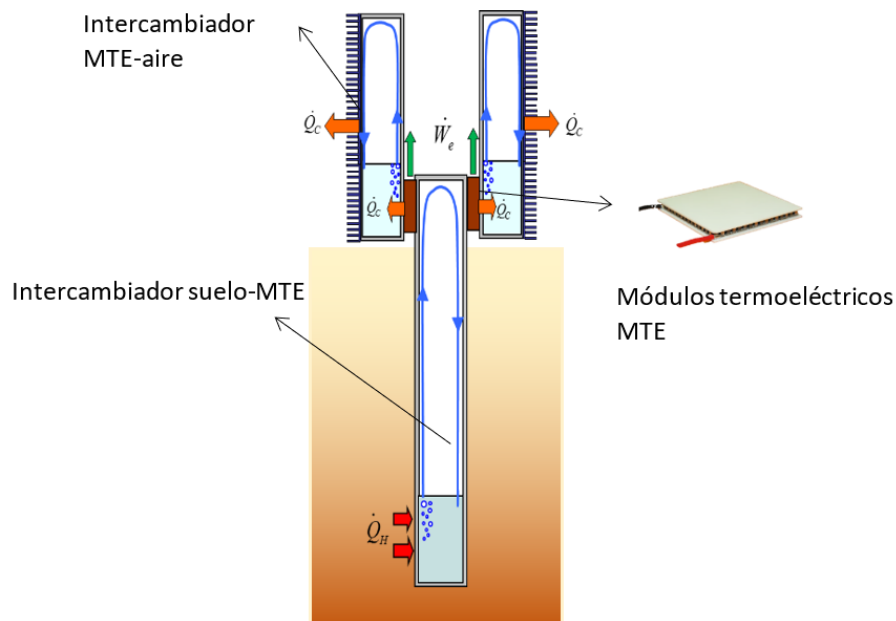


Imagen 3. Esquema de funcionamiento de un generador termoelectrico de energia geotermica. Leyre Catalán, Patricia Aranguren, Miguel Araiz, Gurutze Pérez, David Astrain.

Como aparece en la Imagen 3, los generadores termoelectricos se instalan enterrando su parte inferior en el terreno, dejando la parte superior con aletas expuesta al ambiente. Por ello es tan necesario tanto el estudio de la corrosión frente a la atmósfera como el estudio de la corrosión causada por el terreno.

Es la primera vez a nivel mundial que se emplea un generador termoelectrico de efecto Seebeck capaz de generar energía eléctrica renovable a partir de una anomalía geotérmica superficial (como es el caso del Teide y Timanfaya) de calor volcánico que llega a la superficie.

Los resultados previstos son impactantes, ya que la geotermia proporciona 24 horas al día de funcionamiento durante todo el año, suponiendo una generación de energía anual de energía constante de 1,30 GWh. Cabe puntualizar que la energía consumida en toda la Comunidad Canaria en 2019 ha sido de 8,34 GWh.

La aplicación de esta tecnología a gran escala podría suponer un aporte muy importante de energía renovable de origen geotérmico, ya que es la única de las renovables que garantiza un abastecimiento constante. Esto se podría llevar a cabo gracias a su tecnología totalmente modular y escalable: replicando los prototipos construidos necesarios para suplir la cantidad de energía eléctrica necesaria a producir.

La termoelectricidad presenta una serie de ventajas que la convierten en una tecnología muy atractiva ya que no presenta partes móviles, dando lugar a una alta durabilidad, fiabilidad y pocos requerimientos en su mantenimiento. Su utilización en lugares de acceso complicado, como es el caso que aquí se presenta, es especialmente atractiva.

Aplicaciones:

La termoelectricidad es una tecnología que, debido a las características de robustez anteriormente citadas, se viene aplicando desde hace casi 50 años en el ámbito aeroespacial con mucho éxito. Muy conocidas, por ejemplo, son las sondas Voyager 1 y 2 de la NASA, que

desde 1977 han contado con generadores termoeléctricos para su abastecimiento de energía y que todavía hoy en día, después de 43 años, siguen emitiendo información a la Tierra [1].

Además, otra ventaja es la escalabilidad, ya que se pueden aplicar tanto en pequeños aparatos como en generadores para producir cientos o miles de vatios. Lo que permite el diseño de prototipos para su ensayo y la sencillez en el cálculo para analizar el alcance de lo obtenido.

El proyecto Electrovolcán consiste en diseñar y desarrollar experimentalmente prototipos para generar electricidad mediante el efecto termoeléctrico en anomalías geotérmicas superficiales de origen volcánico, aplicados en los sistemas volcánicos de Timanfaya (Lanzarote) y Teide (Tenerife). Resulta innovador por ser la primera vez que se transforma energía geotérmica en electricidad mediante métodos pasivos (células Peltier), además de ser totalmente respetuoso con el medioambiente.

Hasta ahora, la aplicación de generadores termoeléctricos en el ámbito de HDR o el uso de intercambiadores de calor basados en fluidos nunca ha sido estudiada. Por ello, este innovador proyecto analiza experimentalmente, por primera vez, las posibilidades de emplear generadores termoeléctricos en la superficie de los campos de HDR.

La Universidad Pública de Navarra es la entidad que ha impulsado y desarrollado este ambicioso proyecto, junto con el Instituto Tecnológico y de Energías Renovables S.A. (ITER) - Coordinador de proyecto, el Instituto Volcanológico de Canarias (INVOLCÁN), la Agencia Insular de Energía de Tenerife (AIET) y el Instituto Geológico y Minero de España (IGME).

Este proyecto surgió, además, con la finalidad de suplir dos problemas localizados: los problemas de generación eléctrica en islas (alta dependencia de los combustibles fósiles) y problemas de transmisión de datos de estaciones de vigilancia volcánica.

a) Problemas de generación eléctrica en islas:

En general, las islas o archipiélagos dependen de fuentes externas para obtener la mayor parte de recursos necesarios. En el caso de las islas Canarias, existen datos de la demanda eléctrica de Lanzarote y Fuerteventura, siendo 230MWe y 211MWe respectivamente.

Esta potencia eléctrica se recibe gracias a un cable submarino, la cual está producida en un 92% de combustibles fósiles. El proyecto Electrovolcán tiene como uno de sus objetivos principales la reducción del impacto medioambiental en la generación de electricidad, siendo un sistema seguro, sostenible y competitivo que reduce la dependencia de los carburantes fósiles.

b) Problemas en transmisión de datos de estaciones de vigilancia volcánica:

La aplicación de la generación termoeléctrica a partir de calor geotérmico es capaz de suministrar energía eléctrica durante todo el año a las instalaciones de medición y monitoreo en vigilancia volcánica (peligro de sismo, temperaturas, posibles erupciones...). Esto las convierte en autónomas.

Hasta ahora, se han empleado placas fotovoltaicas, pero presentan varias dificultades a la hora de su instalación y mantenimiento, debido sobre todo a la presencia de nieve en el Teide. Además, la generación de electricidad durante las horas de noche se ve notablemente reducida frente a la generación diurna.

Es necesario recalcar que una solución posible a este problema serían los generadores termoeléctricos, debido a su efectividad independiente del tiempo meteorológico o de las horas de generación, que resultan ser 24 horas al día si se desea una generación de electricidad máxima.

Para poder llegar a una solución, previamente se realizó un estudio de las anomalías geotérmicas en la superficie de Timanfaya (Lanzarote) y del Teide (Tenerife) para conocer qué zonas caloríficas son más efectivas [14], siendo la primera fase o hito del proyecto Electrovolcán: recopilación, estudio y síntesis de toda la información geotérmica relacionada con las anomalías geotérmicas. La información recopilada consiste en las anomalías térmicas de Lanzarote entre 1973 y 1991, así como de las fumarolas del cono somital del Teide.

Para complementar los datos recogidos, se realizó una cartografía de estas anomalías mediante un dron con sistema GPS y cámara de infrarrojo térmico tipo FLIR acoplados.

La zona evaluada del cono apical del Teide ocupa una extensión de 0,75 km², único lugar donde aparecen anomalías térmicas asociadas siempre a fumarolas somitales. El área barrida aparece seleccionada en la Imagen 4. Las fumarolas son gases sulfurosos o vapores de agua que salen de grietas de la tierra, cargados de algunas otras sustancias – definición de la RAE-.

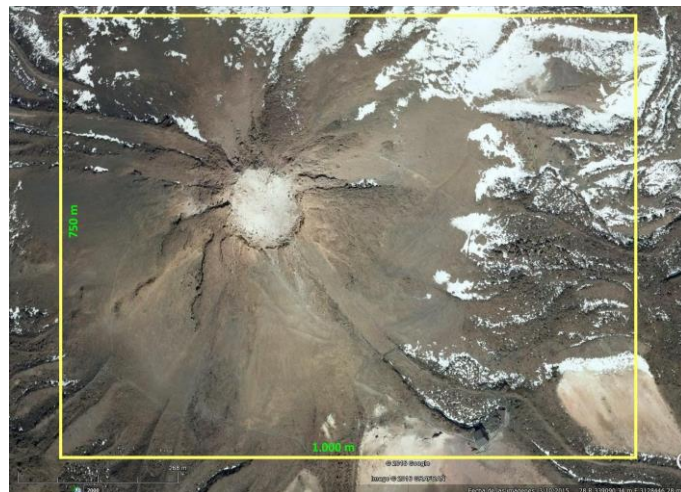


Imagen 4. Situación de la zona a cubrir con vuelo IRT en la zona del Teide (Tenerife). Gurutze Pérez.

Además, se demostró experimentalmente, mediante la construcción de un prototipo en laboratorio, la viabilidad técnica de combinar la termoelectricidad y los termosifones de cambio de fase para la generación eléctrica a partir de geotermia.

Gracias a toda esta información, se han podido estudiar profundamente las anomalías y problemas que se generan en esta localización.

2.2 Composición química de atmósfera corrosiva del Teide

2.2.1 Datos de composición química de gases

Las fumarolas, zonas en las que se pretenden colocar los generadores termoeléctricos para el aprovechamiento de su energía térmica, son la principal fuente de corrosión en los materiales de los generadores termoeléctricos implantados en el Teide, debido a su composición química y a la constante presencia de gases corrosivos en ellas.

Las características de las fumarolas son las siguientes:

- Temperatura fumarolas = 83°C.
Es la temperatura de vaporización a su cota de 3718 metros.
- Composición aproximada: 83% de vapor de agua, 17% gases.
La composición es variable en el tiempo, por ello estos valores son valores medios.

Composición de los gases en porcentaje de volumen:

- **Dióxido de carbono**, CO₂ (gas): 99-99,3%
- **Nitrógeno**, N₂ (gas): 0,3-0,4%
- **Hidrógeno**, H₂ (gas): 0,2-0,3%
- **Sulfuro de hidrógeno**, H₂S (gas): 0,04-0,15%
- **Metano**, CH₄ (gas): 0,001-0,003%

Como se aprecia en los valores citados, en la mezcla de gases correspondiente a estas fumarolas, existe una parte de **sulfuro de hidrógeno** que será clave para los efectos corrosivos que este gas presenta en los diversos materiales que se van a estudiar en el proyecto.

2.2.2 Datos de temperaturas y evolución según la profundidad

Para recoger los datos de temperatura, se ha realizado una cartografía de las anomalías geotérmicas en la superficie tanto de Timanfaya como del Teide, mediante termografía aérea y apoyo termométrico en tierra. Se voló el área de Timanfaya (de 4 km²) y el área del cono apical del Teide (0,75 km²).

El vuelo se ha referenciado mediante GPS y con una cámara de infrarrojo térmico tipo FLIR acoplados. De esta manera, se pudo desarrollar un mapa detallado de la distribución de anomalías térmicas debido a las temperaturas reflejadas en la superficie dependiendo la zona en la que se ha medido, y por consiguiente, la altura en la que se encuentran. Estas cámaras captan y graban la distribución térmica y sus variaciones en tiempo real, lo que permite ver y medir con precisión los patrones de calor. Distinguen cambios de temperatura tan sutiles como de 0,02°C, tienen un alto rendimiento y son capaces de realizar mediciones muy precisas en un rango desde -80°C hasta 3000°C.

El mapa final de isotermas a nivel del suelo se validará con una serie de estaciones de medición directa en el suelo efectuadas con termopar (dispositivo que genera diferencia de potencial eléctrico debido a un pequeño salto de temperatura) después de que el software de FLIR las haya realizado, teniendo en cuenta en sus cálculos la columna de aire que existe entre el terreno y el dron debido a la emisividad, humedad ambiental, etc.



Imagen 5. Situación de la zona a cubrir con vuelo IRT en la zona del Teide (Tenerife). Gurutze Pérez.

El mapa de isotermas se complementa con la elaboración posterior de un mapa de flujo de calor, si se considera que las condiciones convectivas lo permiten.

2.3 Problemas de corrosión en materiales metálicos

Los dispositivos implantados en el Teide, y en general en cualquier zona volcánica, están expuestos a medios ácidos, tanto el suelo como la atmósfera. Por ello, las estructuras que soportan los sistemas de generación termoeléctrica, así como elementos esenciales como los intercambiadores de calor, deben fabricarse teniendo en cuenta no sólo las propiedades mecánicas necesarias, sino también las propiedades de resistencia de corrosión, adecuadas a la atmósfera del Teide, ya que se ven afectados en sus propiedades mecánicas y superficiales. La alta presencia de CO_2 , SO_2 y H_2S de forma simultánea supone un clima de alto nivel de corrosión.

La presencia de sulfuro de hidrógeno (H_2S) en atmósferas con alto contenido de CO_2 modifica la forma de corrosión de algunos metales y por ello, la selección de los soportes debe realizarse meticulosamente. Los aceros no aleados sufren corrosión severa en este tipo de medios en los que el H_2S reacciona con el O_2 y forma diferentes ácidos y compuestos de azufre [15]. El cobre resiste el ataque de productos agresivos, aunque presenta gran afinidad por los halógenos (Grupo 17: F, Cl, Br, I, At) y el azufre (S).

El cobre es soluble en algunos ácidos, como el sulfúrico (H_2SO_4) y el dióxido de azufre se disuelve en el cobre formando sulfuros. Esto significa que, si se emplean soportes y estructuras metálicas de cobre, sufrirán muchísimo los efectos de la corrosión. Para intentar mantener la eficiencia de estos elementos, resulta necesario estudiar qué tipo de recubrimientos protectores se deben emplear. Sobre todo, debido a que varias piezas del generador se fabrican tradicionalmente de cobre.

Algunos aceros inoxidables austeníticos también se ven afectados por este efecto corrosivo. Por ejemplo, la aleación 304L se comporta bien en ambientes de alto contenido en CO_2 , pero, en atmósferas que presentan ácido sulfúrico y otras especies con azufre, aparecen picaduras y otras formas de corrosión en su superficie a una velocidad elevada.

Por tanto, se estudiarán materiales metálicos de diferente naturaleza, que sean esenciales para la construcción de los distintos elementos del generador termoeléctrico, para analizar su respuesta ante los elementos de la atmósfera citada.

Formas de corrosión:

Cuando un material se ve afectado por la corrosión, puede presentar diferentes anomalías tanto en su superficie como en su estructura interna.

Dependiendo del grado de corrosión del material, se encuentran diferentes efectos en ellos. En estudios previos [7], se han realizado clasificaciones del grado de corrosión según análisis visuales de su superficie y con rayos X.

Además, los efectos de la corrosión dependen muchísimo del tipo de material que la sufra. En general, si se trata de una corrosión leve, a simple vista, los efectos son muy sutiles, pero se puede apreciar el ennegrecimiento de la superficie del metal. Este efecto se aprecia fácilmente en metales como el cobre, el bronce, la plata y el latón, ya que son metales muy susceptibles a la presencia de azufre y humedad. Conforme la corrosión pasa a ser más intensa, ya sea por mayor concentración de sulfuros o por una exposición más larga, los metales pueden presentar una notable variación de rugosidad en su superficie, pasando a ser más rugosa y densa. Los efectos corrosivos más fuertes se materializan en pérdida de material, en forma de finas escamas que se desprenden de la superficie.



Imágenes 6 y 7. Elementos metálicos que han sufrido corrosión. Fuente: Chemistry World y Production Machining.

En las Imágenes 6 y 7, aparecen dos formas diferentes de corrosión avanzada de metales. En la izquierda (6), se aprecia una chapa metálica de cobre en un estado muy avanzado de corrosión: pérdida y desprendimiento de material en forma de finas láminas, además de presencia de productos de corrosión (de color naranja-rojizo). En la derecha (7), aparece otra forma de corrosión: las mencionadas picaduras. Este fenómeno ocurre comúnmente en aceros y hierro, debilitando su resistencia mecánica y convirtiéndolos en materiales más frágiles.

Como se ha comentado anteriormente, los efectos de la corrosión se pueden percibir mediante diferentes métodos, como una inspección visual, a través de microscopio, rayos X y/o ensayos mecánicos. Además de los efectos que la corrosión produce en la superficie, también se manifiesta a nivel microscópico, en la estructura atómica de los materiales. Un estudio de Nuevo Méjico [9] sometió muestras de **metales puros a lava basáltica** (lava con superficie con bloques, irregularidades y rugosidades) a 1150°C y se estudiaron a nivel microscópico. Se expusieron a la corrosión 15 metales puros diferentes:

- Metales básicos: hierro, níquel y cobalto.
- Metales preciosos: platino, rodio y paladio.
- Metales refractarios: tungsteno, molibdeno, tantalio, niobio, vanadio y renio.
- Metales de alta fusión: titanio y circonio.

Las muestras estuvieron expuestas durante 24 y 96 horas a la lava basáltica y se empleó un gas de cobertura para producir fugacidades (presiones parciales) de oxígeno y azufre en los gases volcánicos desprendidos por la lava.

El material que se estudió y que resulta más interesante para el Proyecto Electrovolcán es el titanio. Esta muestra perdió gran cantidad de material debido a la acción tan agresiva de la lava. Además, mostró debilitación y roturas generadas por la contaminación del oxígeno. Se formaron óxidos, silicatos e incluso absorbió aluminio, presente en el ambiente corrosivo (Imagen 6, obtenida con microscopio).

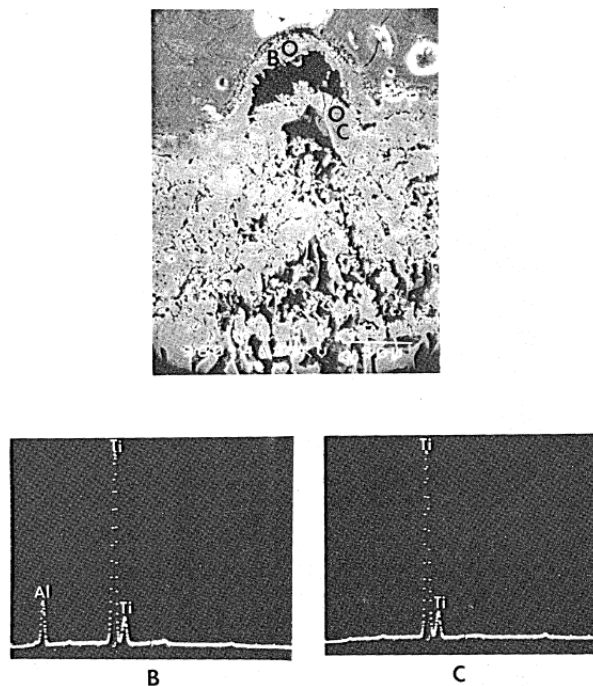


Imagen 8. Productos de reacción en la muestra de titanio, tras 24 h de exposición. D.L. Douglass, J.T. Healey.

En la región B de la Imagen 8, aparece el pico de aluminio (Al), que procede del óxido de titanio y aluminio Al_2TiO_5 . En la región C, el pico más alto representa el propio titanio y el más bajo, el dióxido de titanio TiO_2 . Estas regiones se obtuvieron gracias a difracción de rayos X.

En la Imagen 9, aparece la misma muestra de titanio, en otra parte observada por el microscopio (región A). En ella se analizan la presencia de óxido de titanio (región B), de silicio y de hierro (región C).

La presencia de aluminio en la muestra de titanio aparece representada en la Imagen 10, obtenida mediante difracción de rayos X y micrografía SEM. Existen 2 fases en el sustrato, una fase con mayor presencia de aluminio que la otra.

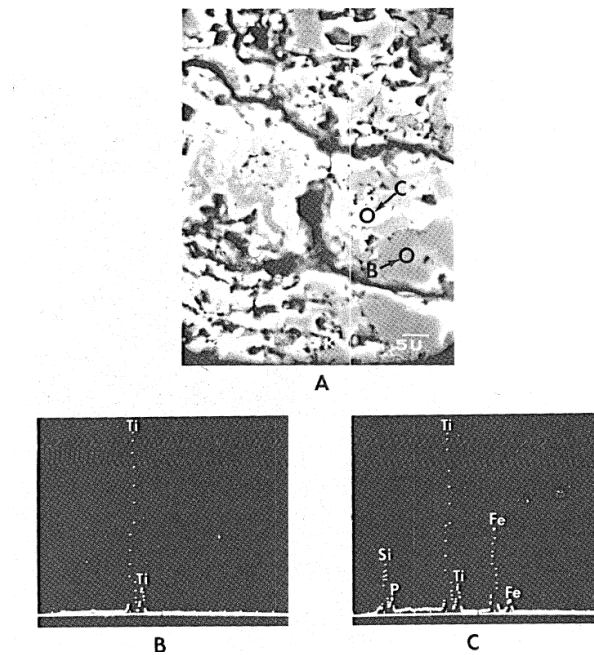


Imagen 9. Productos de corrosión en la muestra de titanio, tras 24 h de exposición. D.L. Douglass, J.T. Healey.

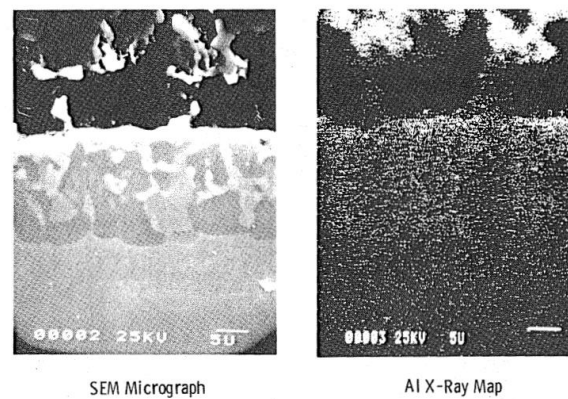


Imagen 10. Presencia de aluminio en la muestra de titanio, obtenidas mediante SEM y Rayos X, tras 24h de exposición. D.L. Douglass, J.T. Healey.

También se detectó presencia de azufre en la muestra de titanio, elemento químico característico en ambientes volcánicos. En la Imagen 11, se aprecia que, después de 96 horas de exposición, el titanio puro prácticamente desapareció. En su lugar, apareció TiO_2 , identificado a través de análisis de micro probetas.

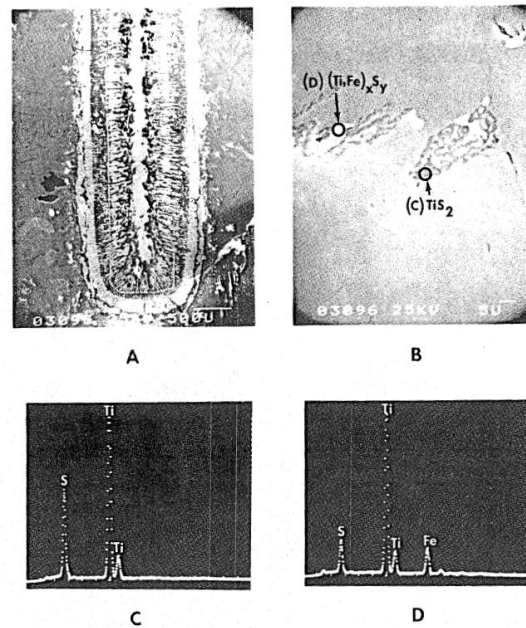


Imagen 11. Presencia de azufre en la muestra de acero, 96h de exposición

Es necesario aclarar que este ensayo se realizó en situaciones muy extremas, enfrentándose a temperaturas y ambientes corrosivos de un nivel muy elevado. Son niveles a los que, actualmente, los dispositivos diseñados por el grupo de investigación ITF no se van a enfrentar. Sin embargo, resulta útil conocer el comportamiento de materiales muy resistentes a la corrosión, como es el titanio, frente a atmósferas y situaciones verdaderamente extremas.

2.3.1 Materiales empleados habitualmente en prototipos de generación termoeléctrica

La generación termoeléctrica es una aplicación de la termoelectricidad en la que el objetivo es transformar la diferencia de temperaturas obtenida entre caras del módulo termoeléctrico en energía eléctrica. En el caso concreto de este trabajo, la aplicación de generación pretende aprovechar calor del interior de la Tierra para obtener la mayor temperatura posible en la cara caliente del módulo. Asimismo, la cara fría estará en contacto con el ambiente exterior y en el diseño se pretende que la cara fría esté a una temperatura lo más cercana posible a ese ambiente. En cualquier caso, muchos de los elementos que se emplearán en el prototipo tendrán que conducir térmicamente de la forma más eficaz posible, para así lograr optimizar el conjunto. La búsqueda de materiales que sean buenos conductores térmicos es uno de los objetivos del proyecto, por lo que es lógico ensayar materiales metálicos y principalmente aquellos que posean un valor de conductividad térmica más alto.

Generalmente, el material metálico más empleado a día de hoy y tradicionalmente es el cobre (Cu). Se trata de un material fácil de obtener, resulta ser muy económico y tiene una resistencia mecánica elevada y una conductividad térmica 30 veces mejor que los aceros inoxidables y 1,5 veces mejor que el aluminio. [European Copper Institute]

El mayor inconveniente que presenta el cobre es el efecto tan negativo y potente que le provocan los ambientes corrosivos, con presencia de **azufre**, como se ha mencionado previamente.

Por ello, una alternativa para afrontar la corrosión son los aceros inoxidable. Uno de ellos es el acero inoxidable austenítico, aleación 304L mencionado anteriormente, que puede llegar a sufrir efectos de corrosión, pero mucho menores que los que padece el cobre.

Otro acero inoxidable comúnmente empleado es el tipo AISI 316. Contiene cromo (Cr), níquel (Ni) y molibdeno (Mo), lo que aumenta la resistencia a corrosión de ambientes particularmente con presencia de ácido sulfúrico y sulfuros ácidos. Además, proporciona una mayor resistencia a elevadas temperaturas, algo crítico y necesario en esta aplicación de generadores termoeléctricos, debido a la temperatura a la que se encuentran los gases que les rodean.

Existen otras opciones a la hora de construir estos dispositivos, como aleaciones de titanio o de aluminio, además de poder emplear recubrimientos protectores.

Un tipo de aleaciones muy resistente tanto a altas temperaturas como a corrosión son las aleaciones de níquel: Hastelloy-C (aleación con Ni, Mo, Cr), Inconel 600 (aleación Ni, Cr), Inconel 718 (aleación Ni, Cr), Rene-41 (aleación Ni) y nicromo. Éstas se han empleado en estudios realizados en un volcán ubicado en Hawái, comentados en el apartado 3.1. de este escrito.

2.3.2 Recubrimientos para corrosión en ambientes ácidos

En esta aplicación resulta casi indispensable emplear recubrimientos protectores para los dispositivos, debido a que la atmósfera volcánica resulta muy corrosiva para los metales y algunos de ellos son esenciales en los elementos que forman el generador. Este sería el caso de pequeñas piezas presentes en los prototipos o en las uniones de los módulos Peltier, ya que son de cobre. También, el caso las varias válvulas de llenado, debido a que se está valorando emplear unas fabricadas con latón, material altamente sensible a la corrosión, como se verá en adelante.

Los recubrimientos más comunes son el anodizado, el galvanizado y sistemas de pintura, aunque existen otro tipo de recubrimientos que podrían servir para este tipo de aplicaciones tan inusuales. El uso de recubrimientos frente a los gases corrosivos resulta verdaderamente interesante como opción a valorar, ya que pocos metales resisten los efectos de la corrosión sin casi ningún cambio en su estructura y/o superficie.

El tipo de recubrimiento que se recomienda para estas aplicaciones, y el que se está planteando emplear en los futuros dispositivos, son las resinas epoxis. Éstas aíslan notablemente al metal de los gases corrosivos, alargando su vida útil. Al tratarse de una atmósfera tan extrema e inusual, es necesario un recubrimiento que aguante elevadas temperaturas y que protejan a los metales de los gases corrosivos, en especial, el azufre.

Las pinturas y recubrimientos se emplean en diferentes situaciones y aplicaciones, no solamente en atmósferas corrosivas volcánicas, si no también en infraestructuras, plantas químicas, petroquímicas, etc.

Una de las aplicaciones más populares son las navales. Los ambientes marinos se caracterizan por presentar un efecto muy fuerte y dañino en las estructuras metálicas (o sencillamente metales) que se encuentran en ellos. Resulta prácticamente obligatorio emplear recubrimientos,

ya que puede aumentar el rendimiento del elemento metálico (barco, estructura, grúa...), disminuir el consumo de combustible de los barcos, alargan la vida útil, etc.

También se aplican normalmente a industrias de generación energética. Éste es el caso de los prototipos de generadores termoeléctricos, a menor nivel, comparando con centrales nucleares o térmicas de alta potencia.

Existe un estudio [11] en el que se estudiaron **recubrimientos** que resultan ser conductores térmicos y protegen contra la corrosión e incrustación de productos de corrosión en tubos de intercambiadores de calor expuestos a salmuera geotérmica.

Este recubrimiento surge debido a que los tubos de los intercambiadores de calor presentan un mecanismo de expansión por rodillos que los conecta a la placa de tubos. Al realizarse esta expansión, no es posible unir los extremos de los tubos con el mismo material debido al proceso de aplicación que deben realizar. Por ello, se ha diseñado un recubrimiento de aleación níquel-aluminio que se aplica mediante plasma rociado. Este recubrimiento se ha aplicado en tubos con diámetro interno de 0'875 pulgadas (22'225mm), menor a los que se acostumbran en el rociado de recubrimientos.

Se estudiaron 4 aleaciones Ni-Al diferentes, aplicadas en acero, examinadas por microscopio electrónico óptico y de escáner y de difracción de rayos X. Las aleaciones se sometieron a corrosión, a adherencia a tracción, estudios de microdureza y pruebas de campo en una piscina volcánica en Nueva Zelanda. Se determinó que las aleaciones de Ni-Al se pueden aplicar a una profundidad de 2 pulgadas (50'8mm) en los extremos del tubo.

Al rociar el recubrimiento en superficies planas, la fuerza de adherencia y la microdureza resultaron ser muy elevadas. Las curvas de polarización mostraron que el rendimiento del recubrimiento era variable, ya que los potenciales de corrosión medidos indicaban que los recubrimientos de Ni-Al son activos hacia el acero recubierto por polímeros térmicamente conductores. Esto puede originar corrosión selectiva: consiste en la eliminación preferencial de un elemento de una aleación sólida por procesos corrosivos (Imagen 12, información de la Universidad Politécnica de Valencia). Un ejemplo común de este tipo de corrosión es la descincificación que tiene lugar en los latones, consistente en la eliminación selectiva del cinc que está aleado con cobre.

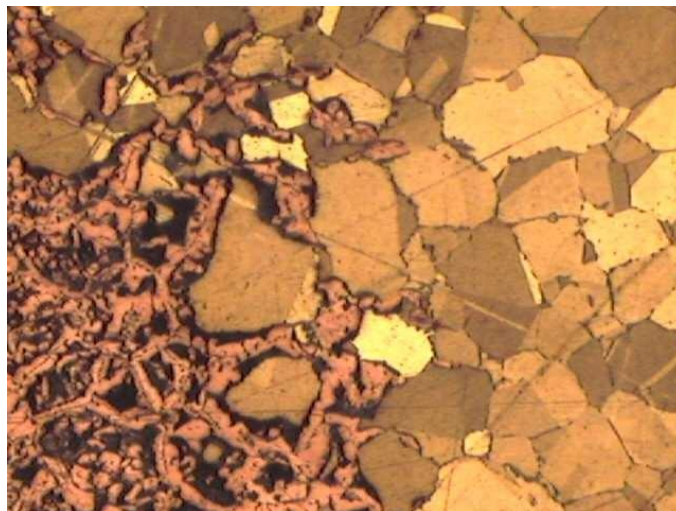


Imagen 12. Ejemplo de la descincificación del latón. Universidad Politécnica de Valencia.

La corrosión también se dio en las muestras protegidas que se expusieron en la piscina volcánica, probablemente debida a la dificultad al aplicar un recubrimiento uniforme en el borde de la muestra. Los revestimientos de Ni-Al aplicados en los tubos presentaban una porosidad significativa y no proporcionaron protección adecuada contra la corrosión. Esto no es reflejo de la calidad de los recubrimientos rociados de plasma, si no que está asociado con la corta distancia de separación. Es más, si se pudiera reducir la porosidad del recubrimiento, no se recomendaría el acoplamiento de un revestimiento de aleación con un revestimiento barrera a base de polímero en el mismo electrolito. Por tanto, existe la necesidad de encontrar revestimientos de polímeros que se pueden aplicar a este campo de estudio en los extremos de los tubos.

Los recubrimientos de aleaciones que se estudiaron fueron los siguientes: Metco 450 (Ni-4.5 Al, revestido), Metco (Ni-5Al, prealeado, gas atomizado), Ametek XC-50 (Ni-1, Al-0.02B), Forma-X 205 (Ni-40Al, reacción sintetizada), Ni-5Al (prealeado), NiCr-Cr₃C₂, NiCoCrAlY y ácido etileno metacrílico.

RECUBRIMIENTO	% Al	%Ni
Forma-X 205	30,32	69,28
Metco 450	11,34	88,64
Metco 480	15,68	84,32
Ametek IC-50	19,58	80,42

Tabla 1. Porcentaje atómico de varios recubrimientos estudiados. M. L. Allan, D. Otterson, C.C. Berndt.

En la Tabla 1 aparece, en porcentaje, la composición de varios de los recubrimientos estudiados. El recubrimiento con menor cantidad de Ni es el Forma-X205 (69'28%) y el Metco 450, el que más Ni presenta (88'64%). Estos son los que se van a comparar en adelante, ya que son los más diferentes entre sí.

Proceso de experimentación:

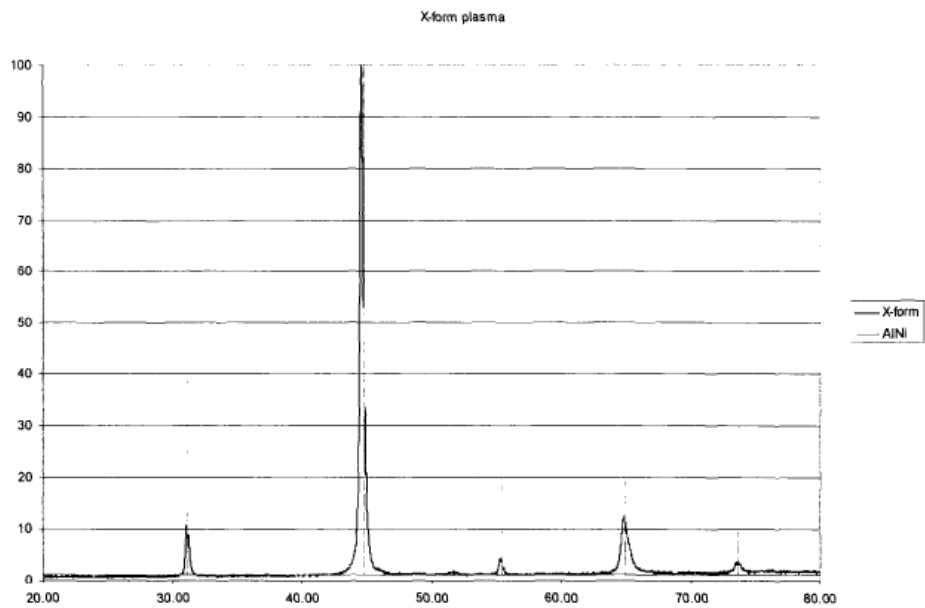
1) Microscopio:

La microestructura de los revestimientos se analizó con microscopio óptico y con escáner de electrones (scanning electron microscopy, SEM). Las muestras rociadas se seccionaron en forma transversal y estudiadas con aumentos de 25x, 50x y 100x. Las superficies de los revestimientos se examinaron con SEM para obtener una indicación de fusión de la superficie.

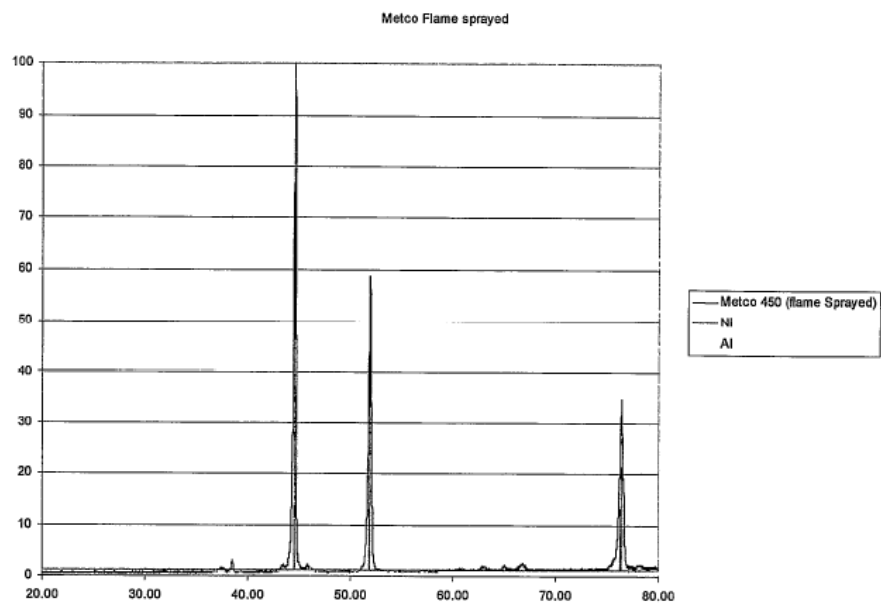
El análisis de composición se realizó mediante espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS), rastreando el haz de electrones a través de la superficie en un área representativa a la vez que el detector conectado al SEM tomaba puntos.

2) Difracción de rayos X:

Se empleó para determinar los componentes y fases presentes en el revestimiento. Se utilizó radiación de cobre k- α a 40kV y 30mA para generar espectro en 20 ángulos entre 20° y 80°. Los picos del espectro se normalizaron y compararon con las intensidades relativas y las posiciones de los picos conocidos del níquel y el aluminio. En las gráficas 1 y 2, se puede observar la diferencia entre el recubrimiento con menor cantidad de níquel (Forma-X205) con el que más (Metco 450). En la Gráfica 1, aparecen más picos pequeños de Ni-Al, mientras que, en la Gráfica 2, los picos medianos son de Ni y los que aparecen más pequeños son de aluminio.



Gráfica 1. Patrón de XRD del recubrimiento Forma-X205. M. L. Allan, D. Otterson, C.C. Berndt.



Gráfica 2. Patrón de XRD del recubrimiento Metco 450. M. L. Allan, D. Otterson, C.C. Berndt.

3) Potencial en circuito abierto

Se realizaron medidas del potencial eléctrico que presentaban las muestras recubiertas expuestas a salmuera geotérmica mediante electrodo de calomel saturado. Así se pudo analizar su capacidad de conducción.

4) Microdureza

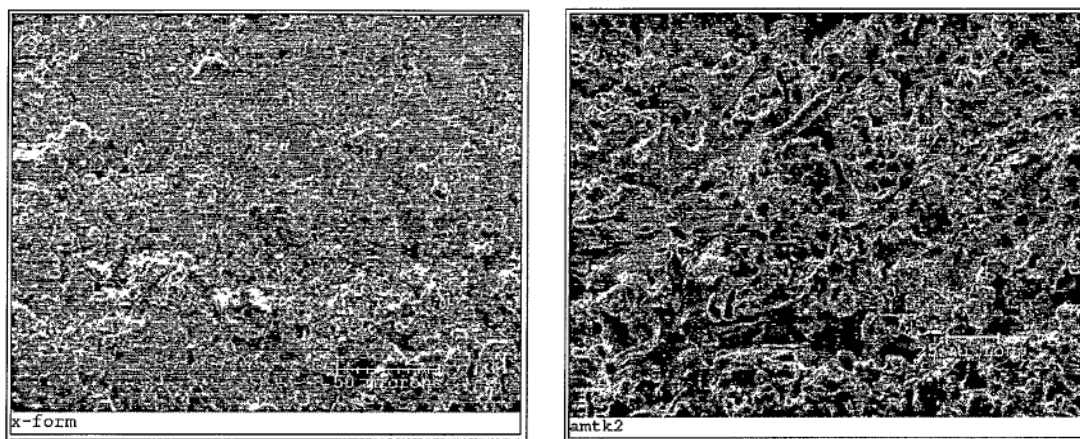
Se realizó una comparación de las muestras con la microdureza Vickers, realizando veinte medidas con punta de diamante por recubrimiento.

5) Estudios de campo

Se realizaron en Nueva Zelanda, exponiendo las muestras de acero con recubrimiento de Ni-Al a piscinas volcánicas, a temperatura de 99°C y durante 43 días.

Además, se estudió también la polarización potenciodinámica y la fuerza de adherencia.

La microestructura de los tubos recubiertos resultó ser más porosa y menos uniforme que la presente en las muestras planas (Imágenes 13 y 14).



Imágenes 13 y 14. SEM: micrografías de la superficie de los recubrimientos Forma-X205 y Ametek IC-50, a 500x. M. L. Allan, D. Otterson, C.C. Berndt.

Conclusión:

El espesor del revestimiento es variable y la superficie es relativamente rugosa. Además, los revestimientos son porosos, aunque los cuatro analizados proporcionan protección contra la corrosión para el acero desnudo en ambientes salinos. Los potenciales obtenidos indican que los recubrimientos son activos en aceros revestidos con polímetros conductores, pudiendo surgir corrosión selectiva. Aparecieron efectos de corrosión en muestras recubiertas con Ni-Al en piscinas volcánicas de Nueva Zelanda, con características similares a la salmuera geotérmica (acumulación de sal procedente del agua salada). Esto puede estar asociado a las dificultades al realizar un recubrimiento uniforme en los bordes de las muestras.

Por ello, no resulta ser un revestimiento aplicable a atmósferas extremas volcánicas tan corrosivas, como, por ejemplo, la del Teide. Para evitar emplear revestimientos activos, una alternativa sería emplear recubrimientos de barrera a base de polímeros.

Un ejemplo de esta alternativa será la resina epoxi. Doctores de la Universidad Politécnica de Madrid [12] analizaron el comportamiento frente a corrosión (y mecánico) de armaduras pasivas de acero revestidas con **resina epoxi**.

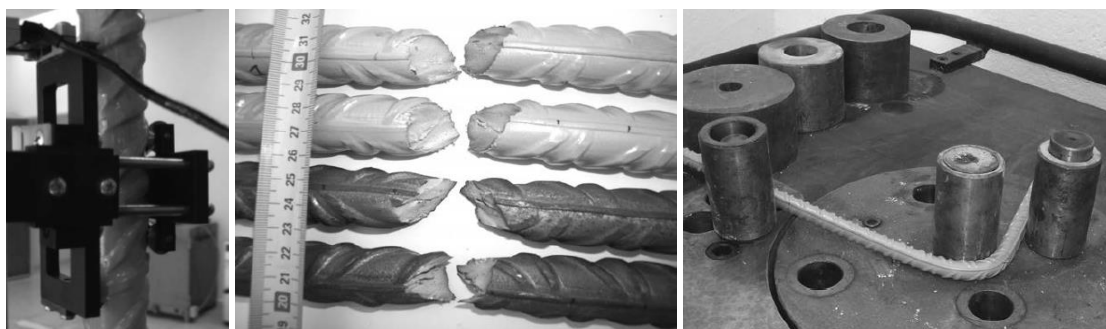
En ambientes en los que el hormigón esté expuesto a la acción de cloruros el recubrimiento de la armadura necesario resulta excesivo, por lo que es recomendable emplear medidas especiales de protección frente a corrosión. Una medida eficaz es el revestimiento de la armadura con

resina epoxi. Esta solución plantea dos dudas: la eficacia real de la protección frente a la corrosión, y la posible alteración de la adherencia acero-hormigón.

Para estudiar el comportamiento de estas resinas en el acero, se llevaron a cabo ensayos de corrosión acelerada y arrancamiento de barras (“pull-out”), comparando con los resultados obtenidos con barras iguales no revestidas.

Se ensayaron barras de diámetros 8, 16 y 25 mm y los resultados obtenidos muestran la gran eficacia de este tipo de protección frente a los ensayos de corrosión acelerada y la prácticamente nula influencia que tiene la capa de resina epoxi en los resultados de los ensayos de arrancamiento.

En los ensayos mecánicos realizados (ensayos de tracción y de doblado) no se apreciaron daños en el revestimiento, como aparece en las Imágenes 15, 16 y 17.



Imágenes 15, 16 y 17. Ensayo de tracción (15 y 16) y de doblado de barras revestidas con resina epoxi. Manuel Fernández-Cánovas, Jaime C. Gálvez y Patxi Goicolea Marín.

Siguiendo la normativa UNE-EN ISO 15630-1 para tracción y UNE-EN ISO 15630-1 para el doblado, se empleó la maquinaria necesaria para realizar ambos. En el ensayo de tracción, se aplicaron 2000kN, y en el de doblado, se plegaron hasta 180°.

Para los ensayos de corrosión acelerada, se siguieron dos caminos diferentes: la primera añadiendo cloruro de calcio al hormigón durante el amasado del mismo a fin de incrementar el número de iones cloruro presentes, y la segunda, mediante la aplicación de una diferencia de potencial de corriente continua que polarice de forma positiva a las barras de acero.

Para poder comparar los resultados, se fabricaron placas de hormigón en las que se embebieron diferentes barras de acero: desnudas, barras revestidas de epoxi, barras revestidas de epoxi a las que se habían practicado daños superficiales sobre la capa de protección y posteriormente se habían reparado con una pintura epoxi y barras con iguales daños superficiales, pero sin reparar.

Componente	Contenido
Cemento CEM II/A-V 42.5R	350 kg
Arido fino (0-4 mm)	890 kg
Arido grueso (4-20 mm)	1.000 kg
Agua	150 kg
CaCl ₂	2,81 kg
Superplastificante (Viscocrete 3425)	4,20 kg

Tabla 2. Dosificación del hormigón de las placas de ensayo de corrosión (por m³ de hormigón). Manuel Fernández-Cánovas, Jaime C. Gálvez y Patxi Goicolea Marín.

En la Tabla 2, aparecen los componentes del hormigón que rodeaba a las barras en este ensayo de corrosión, el cual duró 110 días hasta que se extrajeron las barras de las placas de hormigón.

La corriente continua suministrada a cada barra ensayada fue diferente (Tabla 3) de acuerdo con su diámetro a fin de obtener la misma densidad de corriente en todas ellas. La corriente se transmitió durante 110 días, lo que equivale, aproximadamente, a $9,5 \times 10^6$ segundos.

Diámetro barra, d (mm)	Superficie, S (mm ²)	Intensidad, I (amp)	Densidad de corriente, I/S (amp/cm ²)	Tiempo, t (s)	Cantidad de corriente, q (culombios)
25	47.120	0,030	$6,37 \times 10^{-5}$	$9,504 \times 10^6$	228×10^3
16	30.160	0,020	$6,63 \times 10^{-5}$	$9,504 \times 10^6$	190×10^3
8	15.080	0,010	$6,63 \times 10^{-5}$	$9,504 \times 10^6$	95×10^3

Tabla 3. Valores de la densidad y cantidad de corriente eléctrica aplicadas a las barras. Manuel Fernández-Cánovas, Jaime C. Gálvez y Patxi Goicolea Marín.

Se eliminó la capa de herrumbre con un cepillo de alambre para poder determinar la pérdida en peso y la correspondiente pérdida de sección de cada barra. Estos valores se representan en la siguiente Tabla 4.

Diámetro barra, d (mm)	Peso al iniciar el ensayo, p_1 (g)	Peso al finalizar el ensayo, p_2 (g)	Pérdida de peso, $p_1 - p_2$ (g)	Pérdida de peso o sección, $(p_1 - p_2)/p_1$ (%)
25	2.299	2.249	69	3,0
16	929	881	46	5,3
8	237	214	23	9,7

Tabla 4. Pérdida de sección en las barras no revestidas con resina epoxi provocada por la corrosión. Manuel Fernández-Cánovas, Jaime C. Gálvez y Patxi Goicolea Marín.

Tras los ensayos, las barras no revestidas de epoxi presentaron signos de corrosión generalizada avanzada y de corrosión por picadura, mientras que las barras revestidas con epoxi se encontraron en el mismo estado que antes de realizar el ensayo, estando totalmente limpias de corrosión. Las barras en las que se produjeron daños localizados y fueron posteriormente reparados tampoco presentaron signo alguno de corrosión y estaban totalmente limpias. Solamente las barras con daños no reparados presentaban en las zonas dañadas ligeras manchas de corrosión.

En las barras revestidas con epoxi, dañadas puntualmente y posteriormente reparadas, no se presentaba ninguna pérdida de sección ni de peso al no haberse producido corrosión alguna (Imagen 18).

En las barras revestidas y con daños puntuales que no habían sido reparados aparecieron en estos puntos manchas de óxido superficial y sin picadura del acero y que no afectaban significativamente a la sección del acero, manteniéndose el revestimiento totalmente adherido.

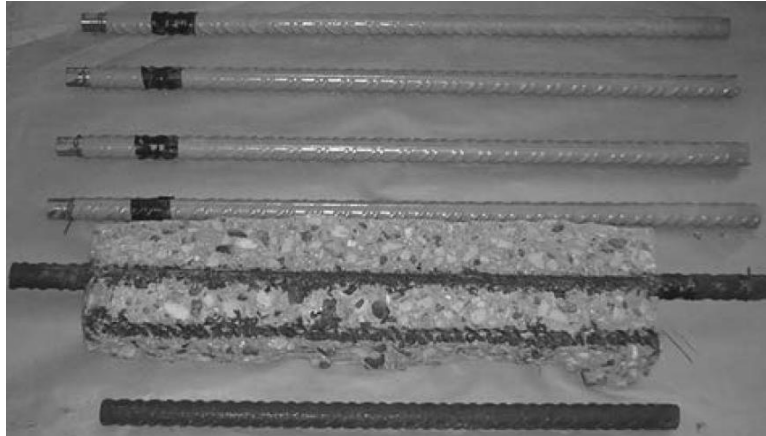


Imagen 18. Estado de las 6 barras de 25mm de diámetro, tras el ensayo de corrosión acelerada. Manuel Fernández-Cánovas, Jaime C. Gálvez y Patxi Goicolea Marin.

La barra de 8 mm de diámetro, en la que se le había producido un corte longitudinal del revestimiento de aproximadamente 150 mm de longitud, apareció una zona con corrosión generalizada de 4 mm de ancho y longitud similar a la del daño producido y sin corrosión por picadura (Imagen 19).

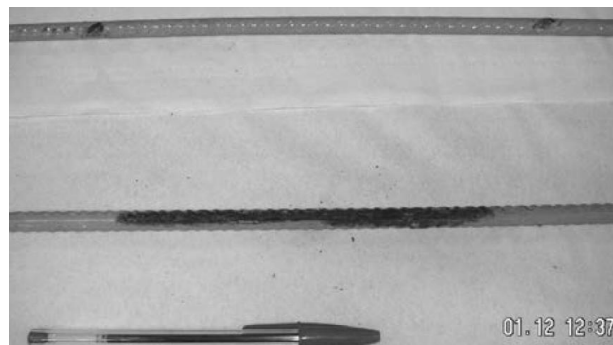


Imagen 19. Corrosión en una barra recubierta con resina epoxi en la que se realizó un corte longitudinal de 150 mm en la resina. Manuel Fernández-Cánovas, Jaime C. Gálvez y Patxi Goicolea Marin.

Los ensayos de arrancamiento (pull-out) fueron realizados en una máquina servo-controlada de 2.000 KN de capacidad, de clase I. El desplazamiento relativo de la barra con respecto al bloque fue medido con un captador inductivo de desplazamiento de 40 mm de carrera. La velocidad de desplazamiento del pistón de la máquina era de 0,1 mm/s. Las barras presentaron prácticamente la misma adherencia al cemento estando recubiertas por la resina epoxi que sin este recubrimiento.

En conclusión, los resultados de los ensayos de corrosión acelerada llevados a cabo, demuestran claramente la efectiva protección del revestimiento de resina epoxi frente al proceso de corrosión del acero. La comparación establecida en los ensayos entre las barras con revestimiento epoxi y sin él, demuestra que, frente a unas mismas condiciones de fuerte agresividad, en las barras desprotegidas se presentan signos de una elevada corrosión, mientras que las barras revestidas de epoxi están en perfecto estado habiendo resistido el ensayo sin signo de corrosión alguna.

Se ha localizado una empresa, HEMPEL, en la que fabrican pinturas con resina epoxi que podría suplir estas necesidades para recubrir las piezas metálicas de los prototipos de generación termoeléctrica.

3. Estado del arte

3.1. Estudios de materiales en ambientes volcánicos

El SO_2 es un compuesto químico que suele estar presente en ambientes corrosivos relacionados con volcanes, pero también con aguas termales. Sin embargo, el azufre puede corroer de manera similar en atmósferas sin SO_2 , pero con H_2S . Con lo cual, el factor principal de la corrosión en ambientes volcánicos es el azufre, aunque más elementos químicos y otros factores como el viento, ambientes costeros, clima, emisiones, etc. Influyen en esto.

Para entender mejor el comportamiento de los materiales en ambientes volcánicos, se han consultado estudios existentes relacionados con ambientes volcánicos y ambientes corrosivos.

Masamitsu Watanabe [2], ingeniero de investigación Senior en los laboratorios de Nippon Telegraph and Telephone (NTT Device Technology Laboratories) de Tokio, realizó un estudio en 2005 sobre los daños que sufrieron varias placas de cobre y plata debido a **la corrosión de la atmósfera de la isla japonesa Miyake** (Imagen 20).

Debido a la erupción del volcán Oyama de la isla Miyake, en 2000, el ambiente pasó a ser más corrosivo de lo que ya era inicialmente y el acero galvanizado del equipo de telecomunicaciones de la NTT se vio muy afectado por la emisión de gases y partículas nocivas, mayormente dióxido de azufre (SO_2) y sulfuro de hidrógeno (H_2S), en concentraciones suficientemente elevadas como para corroer cualquier metal desprotegido.

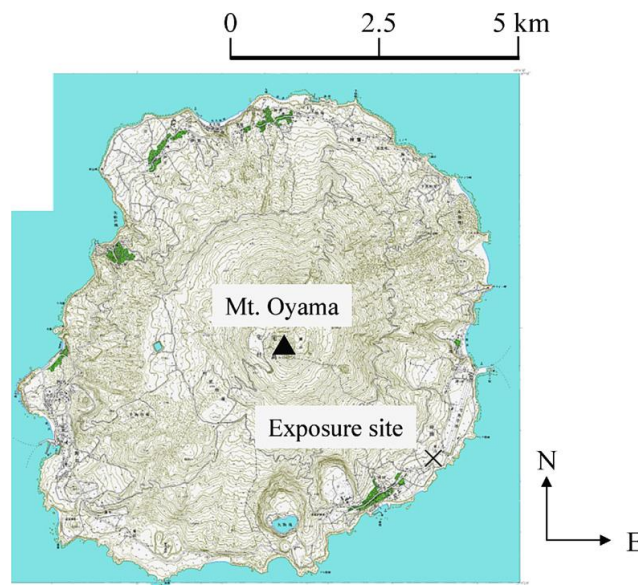


Imagen 20. Mapa de la isla Miyake, Artículo Masamitsu Watanabe.

Este no es el comportamiento habitual del acero galvanizado frente a este tipo de atmósferas, por lo que decidieron estudiar los efectos de la corrosión de esta atmósfera volcánica en 2005, después de que los efectos de la erupción hubieran disminuido.

Para ello, se expusieron láminas de cobre y plata en los alrededores del volcán Oyama. Estos materiales son muy sensibles a gases sulfurados como el SO_2 y el H_2S , por lo que sufrieron mucho los efectos de su situación. Este proceso duró desde septiembre de 2004 hasta abril de 2005.

Previamente, se estudiaron en laboratorio los efectos que produce en placas de cobre y plata una alta concentración de SO_2 y H_2S en el ambiente. En laboratorio, la concentración de SO_2

tiende a disminuir en el proceso de estudio, ya que la tecnología de refinación para disminuir el azufre en el combustible fósil ha mejorado notablemente.

En Japón, tanto la concentración en aire de SO_2 como de H_2S se encuentran por debajo de los límites regulados hasta la fecha. Las fuentes más comunes de emisión de H_2S son las aguas termales, plantas de tratamiento de aguas residuales y plantas químicas.

La presencia de H_2S es un peligro concretamente para la industria de papel, ya que afecta al sistema de filtrado, encargado de controlar los posibles fallos del sistema de control computarizado interno.

Según un estudio de **corrosión por H_2S en industrias papeleras** de Suecia [4], se concluyó en que el peso de muestras de plata y de cobre claramente depende de la concentración de este compuesto químico. Para el caso del cobre, el tiempo de exposición a humedad también afectó a su peso.

Para caracterizar los productos de corrosión que aparecieron en las muestras de cobre y plata, emplearon las siguientes técnicas: identificación de la fase cristalina por **difracción de rayos X** (XRD) y análisis elemental de los productos de corrosión por análisis de **floreescencia de rayos X**.

Al tratarse de una zona cercana a la costa (las placas del estudio se instalaron a 300 metros de la costa), también afectó a las muestras la presencia de sal marina en el ambiente, depositándose en los metales.

Las dimensiones de las placas de cobre y plata 99,9% puras, fueron de 42 x 25 x 0,2 mm. Antes de someterlas a la exposición de la atmósfera volcánica, se desengrasaron las superficies de los metales con acetona y se eliminaron todos los óxidos nativos con ácido nítrico (HNO_3). Después se enjuagaron en agua desionizada y se secaron en nitrógeno.

Exceptuando los estudios relacionados con este tipo de industrias, apenas se han publicado análisis sobre la corrosión de estos metales en ambientes en los que existe una mayor concentración de compuestos sulfurosos. Es incluso menor la cantidad de artículos relacionados con ambientes volcánicos.

Resultado de análisis de corrosión:

Las láminas de cobre y plata estuvieron expuestas durante 22 días para poder hacer un análisis inicial de su comportamiento, para después volver a ser expuestas durante 212 días más.

Se realizaron fotografías de la lámina de cobre después de 22 días, presentando un aspecto más pardo y después de 212 días, ya cubierta por una gruesa capa de productos de corrosión negros. Este color se originó probablemente por el sulfuro, ya que las pátinas que se forman en el cobre generalmente están compuestas de básicos sulfatos de cobre y cloruros, dando un color verdoso a la superficie (Imagen 21).

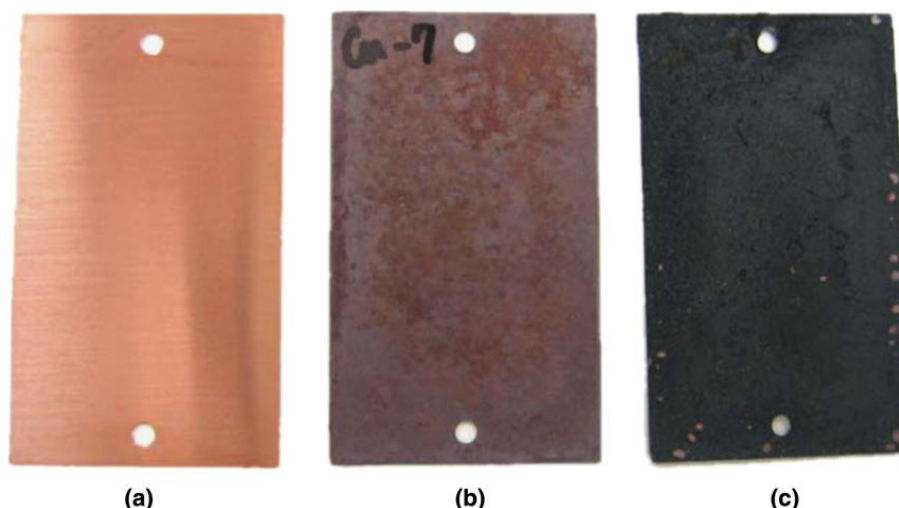
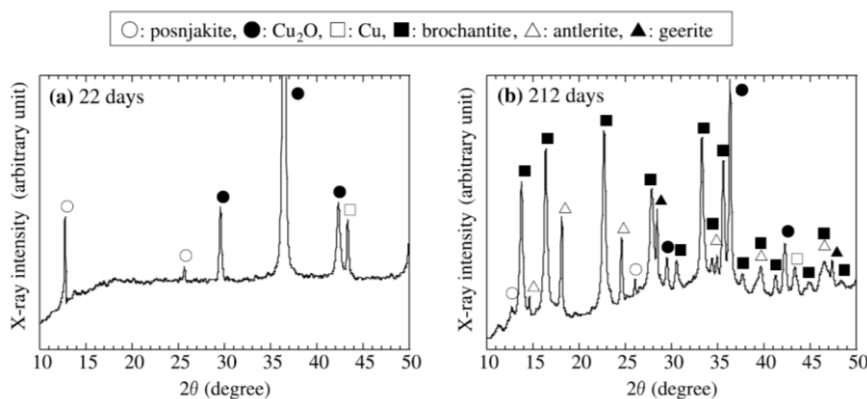


Imagen 21. Láminas de cobre (a) no expuesto, (b) expuesto durante 22 días, (c) expuesto durante 212 días. M. Watanabe.

En la placa de cobre aparecieron numerosos tipos de pátinas (capa fina de óxido de color verdoso que se forman en el bronce o cobre a causa de la corrosión espontánea): cuprita (Cu_2O) (Imagen 22), posnjakita ($\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$), brocancita ($\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$), antlerita ($\text{Cu}_3\text{SO}_4(\text{OH})_4$) y geerita (Cu_8S_5).

Empleando la difracción de rayos X, se obtuvo la siguiente Gráficas (a y b). En los 22 días de exposición (a), aparecieron sulfatos básicos de cobre en la lámina de cobre: cuprita (Cu_2O) y posnjakita ($\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$), que son los picos que aparecen en la gráfica (a). Estos productos de corrosión también aparecieron en láminas de cobre colocadas durante un mes en zonas urbanas, rurales/costeras y suburbanas de Japón. Sin embargo, los picos obtenidos son mucho más elevados a los de estudios previos.



Gráfica 3. Patrones de XRD de láminas de cobre expuestas. M. Watanabe.

Esto se debe a la elevada concentración de SO_2 en el ambiente, de 275 ppb (partes por billón), cuando es de 10 ppb en zonas urbanas japonesas.

La disolución de SO_2 en la superficie electrolítica reduce el pH y acelera la disolución de cobre, dando lugar a la formación de cuprita. El ión Cu^+ se oxida, convirtiéndose en Cu^{2+} . Así, surge la posnjatika.



Imagen 22. Cuprita. Universidad de Málaga

Al cabo de 212 días (b), aparte de cuprita y posnjatika, aparecieron otros productos de corrosión en el cobre: brocantita ($\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$), antlerita ($\text{Cu}_3\text{SO}_4(\text{OH})_4$) y geerita (Cu_8S_5). Son los picos que se obtienen en la gráfica (b).

Según el estudio de Leyrag y Graedel [4], la secuencia de formación de pátina en el cobre supone un **cambio de fase**: la posnjakita actúa como precursor de la brocantita [5]. La brocantita y antlerita aparentemente se formaron debido a la transformación de la posnjakita mediante disolución/precipitación causada por el ciclo seco-húmedo del clima.

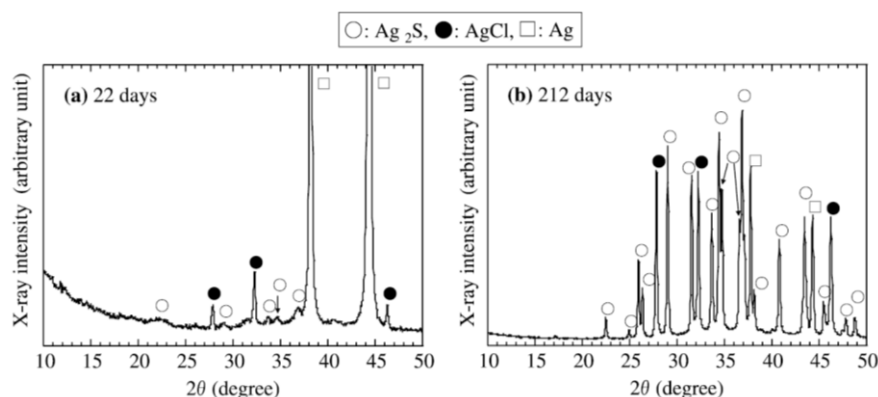
En laboratorio, vieron que el sulfuro de cobre (Cu_2S , calcocita) se forma en cobre expuesto a ambientes húmedos con presencia de H_2S . Cuatro tipos de productos de corrosión se forman en una mezcla con 75 ppb de SO_2 y 50 ppb de H_2S , a 23°C , con 75% (humedad): cuprita, calcocita, especies oxi-sulfurosas y especies de cobre (CuO o $\text{Cu}(\text{OH})_2$). Sin embargo, con solamente H_2S en concentración 50ppb, se forman únicamente dos productos de corrosión: cuprita y calcocita.

No existen estudios de laboratorio sobre la formación de geerita, pero es un producto que puede aparecer en las muestras de cobre que se someten a ambientes húmedos durante más de un mes.

En estudios previos, M. Watanabe y su equipo localizaron formación de pátina en cobre expuesto a un área de aguas termales con una concentración de 13 ppb de H_2S durante seis meses gracias al análisis de difracción de rayos X. Sin embargo, en el microanálisis de la pátina, mediante microscopio de transmisión de electrones (TEM), se obtuvo una estructura del sulfuro amorfa, cuando la esperada era una cristalina. Se cree que la alta concentración de H_2S hace que el sulfuro tenga estructura cristalina. La formación de geerita en vez de calcocita durante la exposición no está totalmente clara. Posiblemente, se forma en disolución-precipitación como la brocantita y antlerita.

A su vez, en la placa de plata aparecieron otros productos de corrosión (Gráfica 4): cloruro de plata (AgCl) y sulfuro de plata (Ag_2S) mediante los patrones de XRD. Estos son productos que también aparecen en atmósferas urbanas. Conforme aumenta el tiempo de exposición, la presencia de estas dos fases aumenta, particularmente Ag_2S . Esto indica que la capa de productos de corrosión es gruesa.

La placa de plata expuesta durante 22 días (a) presentaba un color amarronado, mientras que, tras la exposición de 212 días (b), presentaba un color negruzco, muestra de la presencia de la capa de productos de corrosión de Ag_2S .



Gráfica 4 (a y b). Patrones de XRD de láminas de plata expuestas. M. Watanabe.

Mediante la difracción de rayos X, se observó que, durante un periodo corto de exposición, la presencia de AgCl era mayor que de Ag₂S. Esto indica que un viento del este prevaleció durante este periodo, transportando salitre. A su vez, durante la exposición de 212 días, el viento del oeste dominó, transportando gases volcánicos que favorecieron la formación de Ag₂S.

Con lo cual, la aparición de estos compuestos químicos no se debe solamente a la presencia de los gases volcánicos - a pesar de que la actividad haya disminuido considerablemente – sino que también ha afectado la presencia de sal marina en el ambiente y el clima, ya que se trata de una rotación entre estación húmeda y estación seca.

A continuación, se presentan unas tablas (Tabla 5, Tabla 6, Tabla 7) con el análisis cualitativo y cuantitativo de los productos de corrosión mediante análisis de fluorescencia de rayos X.

Los elementos químicos que aparecen son los siguientes: cobre (Cu), oxígeno (O), azufre (S), cloro (Cl), sodio (Na), magnesio (Mg), silicio (Si), calcio (Ca), aluminio (Al), hierro (Fe) y potasio (K). El oxígeno viene del dióxido de azufre (SO₂) y de sulfuros de cobre básicos. El azufre proviene de los gases sulfurosos del volcán Oyama (SO₂ y H₂S), formando productos de corrosión, como sulfatos de cobre básicos (posnjakita, brocantita y antlerita), geerita y sulfuro de plata (Ag₂S). El cloro, sodio, potasio, magnesio, calcio y potasio provienen principalmente de la sal marina presente en el ambiente. El silicio, aluminio y hierro provienen de las cenizas volcánicas y del suelo. Estos elementos pueden no haber participado en la corrosión de las muestras si están únicamente presentes en la superficie de la muestra. Sin embargo, pueden haber entrado en los poros de las placas, mezclándose con los productos de corrosión.

Elemental composition of corrosion products on copper plates (relative percentages)

Exposure period (days)	Cu (%)	O (%)	S (%)	Cl (%)	Na (%)	Mg (%)	Si (%)	Ca (%)	Al (%)	Fe (%)	K (%)
22	84.93	13.38	0.95	0.54	n.d.	0.14	n.d.	n.d.	0.02	0.04	n.d.
212	62.78	23.08	10.66	1.16	1.05	0.48	0.38	0.14	0.14	0.08	0.05

n.d.: Not detected.

Tabla 5. Composición elemental de productos de corrosión en láminas de cobre. M. Watanabe

Elemental composition of corrosion products on silver plates (relative percentages)

Exposure period (days)	Ag (%)	S (%)	Cl (%)	Na (%)	Si (%)	Ca (%)	Fe (%)	Al (%)	Mg (%)
22	98.07	0.32	0.25	1.23	0.04	n.d.	n.d.	n.d.	0.09
212	86.34	9.47	2.62	0.94	0.23	0.13	0.13	0.09	0.05

n.d.: Not detected.

Tabla 6. Composición elemental de productos de corrosión en láminas de plata. M. Watanabe

Amounts of sulfur and chlorine on metal plates determined by XRF

Exposure period (days)	Amounts ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)		
	S on Cu	Cl on Cu	S on Ag
22	1.98	1.93	1.15
212	35.41	5.98	34.18

Tabla 7. Cantidad de azufre y cloro en las láminas metálicas. M. Watanabe

La no presencia de oxígeno en las láminas de plata (Tabla 6) indica que no se formaron óxidos ni sulfatos, corroborando los resultados obtenidos por XRD.

La cantidad de azufre y cloro presente en las láminas se han detectado por XRD y la cantidad de cloro no se pudo recoger, ya que el pico de plata solapa al de cloro (Gráfica 4).

Es interesante apuntar que la cantidad de azufre depositado en las láminas, tanto de cobre como de plata, es muy similar. Aparece en la Tabla 7.

La cantidad de azufre y cloro en la primera exposición de 22 días es muy similar. Sin embargo, al cabo de los 212 días, la cantidad de azufre aumenta notablemente, mientras que la del cloro, no tanto (Tablas 5 y 6). Esto puede ser debido al cambio de la dirección del viento y la acción volcánica en la isla Miyake, como se ha descrito anteriormente.

En resumen, las láminas expuestas en la isla Miyake han sufrido los efectos de la corrosión por tres factores: los gases volcánicos (SO_2 y H_2S), los ciclos seco-húmedo del clima y el salitre del ambiente. Los dos primeros factores produjeron productos de corrosión distintivos.

Como se ha comentado anteriormente, otros estudios dieron un paso más, analizando el comportamiento de **muestras metálicas expuestas a la propia lava volcánica**. En este caso [7], se expusieron las muestras metálicas directamente al río de lava. Estas circunstancias resultan extremadamente complejas y pueden dificultar el éxito del experimento. Sin embargo, en 1984, se pudo realizar este tipo de análisis tan arriesgado en muestras de acero inoxidable 304 reforzado con alambre de nicromo (aleación de níquel y cromo) y aleaciones metálicas en Honolulu, Hawái.

Durante la erupción del 13 de septiembre hasta el 1 de octubre de 1977, el Departamento de Ingeniería Mecánica de la Universidad de Hawái compatibilizó los materiales para su exposición, recolectaron muestras de gas volcánico en la zona este del volcán Kilauea.

Expusieron un total de nueve muestras de aleaciones metálicas con acero inoxidable 304 reforzado, recuperando solamente cuatro de ellas, debido a que el resto entraron en contacto con el plasma. Las que se pudieron analizar después de estar expuestas son las siguientes:

- Muestra 1:

Cordón de acero inoxidable 304 reforzado con alambres de nicromo y dieciséis muestras de aleaciones, atados mediante tubos de cristal. Expuesto durante 18 horas (23/07/1977) a los gases volcánicos a aproximadamente 900°C, tres días después de una de las erupciones.

- Muestra 2:

Cordón de acero inoxidable 304 con seis cables de aleaciones metálicas enrolladas a él mediante espaciadores cerámicos. Expuesto durante 24 horas en una grieta caliente, a 850°C, de lava solidificada durante 2 días.

- Muestra 3:

Cordón de acero inoxidable 304 con siete cables de aleaciones metálicas enrollados alrededor del cordón, fortalecido con alambres cortos de nicromo, expuesto durante 10 minutos al río de lava a 1080°C el 30/09/1977. La superficie del río de lava era una mezcla de plasma, fluido de rocas fundidas y pedazos de roca de lava recientemente solidificada.

- Muestra 4:

Cordón de acero inoxidable 304 unido a dieciséis aleaciones diferentes mediante espaciadores cerámicos. Expuesto durante 6 horas el 10/02/1977 en una grieta caliente en el lecho de lava ya enfriada, que pasó de 840°C a 600°C en el periodo de exposición.

Los estudios concluyeron que las muestras con hierro (Fe), níquel (Ni) y las aleaciones de hierro y níquel fueron las que más se oxidaron. Las aleaciones que presentaban molibdeno (Mo) y wolframio (W) presentaron algún ataque de la atmósfera corrosiva. Varias aleaciones no presentaron reacción apreciable frente a este ambiente: acero inoxidable 310, Hastelloy-C (aleación con Ni, Mo, Cr), Inconel 600 (aleación Ni, Cr), Inconel 718 (aleación Ni, Cr), Rene-41 (aleación Ni) y nicromo. Estas aleaciones se caracterizan por ser muy resistentes a temperaturas muy elevadas, óptimas para esta aplicación.

A continuación, se presenta un resumen de los resultados de la examinación a través de microscopio y análisis visual de las muestras expuestas a la erupción del volcán Kilauea en 1977. Se han clasificado numéricamente según el grado de corrosión que presenta cada una, siendo 0 el mínimo y 4 el máximo:

- 0: corrosión casi imperceptible, con la superficie ligeramente ennegrecida.
- 1: corrosión muy leve, generalmente limitada a presentar superficie ennegrecida.
- 2: corrosión leve notable, superficie ennegrecida y rugosa.
- 3: corrosión más pronunciada, formación de una capa empezando a desprenderse, alteración significativa de la superficie.
- 4: corrosión severa, pérdida importante de material.

Características de las diferentes exposiciones				
Características	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3	Muestra 4
Tiempo exposición	18 h	24 h	10 min	6 h
Tipo exposición	gases volcánicos	grieta en lava	río de lava	grieta en lava
Temperatura exp. (°C)	900	850	1085	850-600
Nivel de corrosión en las diferentes aleaciones metálicas de cada muestra				
Molibdeno	3	-	-	-
Tungsteno	3	-	-	3
Aleación 3015 (Nb, Hf, W, Ti, Zr)	1	-	-	-
Níquel	2	-	-	4
Hierro	3	-	-	3
Fe70-Ni30	3	-	-	3
Acero inoxidable 446	2	-	-	-
Acero inoxidable 302	2	1	2	2
Acero inoxidable 304	-	-	-	2
Acero inoxidable 316	2	2	-	2
Acero inoxidable A286	2	2	2	2
RA 330	1	1	2	1
Acero inoxidable 310	0	1	0	2
Nicromo	1	-	0	1
Aleación multifase 35N (Ni, Co, Cr, Mo)	2	-	1	1
Inconel 600	1	1	1	1
Inconel 718	0	-	-	1
Rene 41	-	-	-	1
Hastelloy C	-	-	1	1
Hastelloy C-276	2	1	0	1

Tabla 8. Nivel de corrosión presente en los diversos materiales. K. M. Htun, Departamento de Ingeniería Mecánica de la Universidad de Hawái.

Se puede observar en la Tabla 8 el tipo de aleaciones empleadas en cada muestra, el nivel de corrosión que presentaban y su respectiva exposición. Los datos de la tabla se han recogido del estudio de K. M. Huton.

Debido a las rápidas corrientes de lava, más complejas de lo esperado, se perdieron otros 5 cordones más pequeños y colocados en zonas más cercanas al río de lava.

Otras opciones de estudio planteadas fueron las siguientes, aunque no se consiguieron terminar con éxito: tubos Naughton: tubos de cuarzo de diámetro 10 mm y 1 m de longitud con forma de gancho. Se buscaba introducirlos dentro de las fumarolas, en el cono de salpicadura o en algún lugar con flujo de lava. El gel de sílice activado evitaría la reacción entre los gases corrosivos (sobre todo, SO₂ y H₂S).

Además, se realizaron estudios en laboratorio de aleaciones de aluminio: aleación 2017, 6061-T6-50 y 7075-T65, expuestas a una atmósfera con 3% SO₂ y 97% vapor a 110°C.

La composición de las fumarolas también se estudió, obteniendo los siguientes valores de la Tabla 9. En la segunda erupción, la cantidad de CO₂ es mucho mayor que en las demás. Ocurre un fenómeno similar con la presencia de N₂ y SO₂. Estas diferencias pueden haberse dado debido a la dirección del viento que hubo en esta segunda erupción, diferente a la de la primera y tercera erupción.

Composición de los gases de las fumarolas			
Fecha	1971	1974	1975
	07/11/1975	05/12/1975	04/12/1975
Temperatura(°C)	122	94	237
N ₂	2,60	0,39	3,47
O ₂	0,39	0,002	0,88
Ar	0,02	0,0019	0,016
H ₂	0,0003	0,0009	0,0007
CO ₂	1,81	14,5	0,53
CO	0,004	0,002	0,002
SO ₂	0,039	0,99	0,002
SO ₃	0,51	0,23	0,13
HCl	0,013	0,003	0,012
HF	0,0003	0,0004	0,0007
H ₂ O	94,6	83,9	95,0

Tabla 9. Composición química de las fumarolas. K. M. Huton.

También se recogieron muestras de los gases presentes en la erupción de septiembre de 1977, después de eliminar el nitrógeno, oxígeno y argón de las muestras. Las cifras de la Tabla 10 representan el porcentaje molar de cada compuesto químico presente en la atmósfera volcánica. Estas cifras se obtuvieron mediante cromatografía de gases. Un pequeño porcentaje molar las muestras de gases de la atmósfera volcánica (hasta casi un 3% en el caso de la muestra Nº7) de no se pudo identificar. Aparecen con un guion en la Tabla 10.

Porcentaje molar (%) de las muestras de gases								
Muestra gases	H ₂ O	H ₂	CO ₂	CO	SO ₂	HCl*	CH ₄	S/C
Nº 1	74,55	5,98	17,30	0,94	0,11	0,96	-	0,006
Nº 5	89,10	-	5,06	-	5,45	0,35	-	1,080
Nº6	96,86	-	1,99	-	0,84	0,20	-	0,420
Nº7	93,58	-	1,87	-	4,42	0,12	-	2,360
Nº10*	64,20	7,09	14,23	8,20	0,46	0,25	2,50	0,014
Nº11	63,19	5,09	30,93	-	0,46	0,21	0,18	0,015

Tabla 10. Porcentajes de compuestos químicos presentes en los gases de la erupción de 1977. K. M. Huton.

Porcentaje molar (%) de las muestras de gases (2'33% restante)							
Nº10*	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₃ H ₈	C ₃ H ₆	C ₄ H ₁₀	C ₆ H ₆	C ₆ H ₅ CH ₃
	0,20	1,43	0,25	0,15	0,15	0,10	0,05

Tabla 11. Porcentajes molares de la muestra Nº10. K. M. Huton.

Nota: *La muestra Nº10 también presentaba los siguientes compuestos, que aparecen en la Tabla 11.

Para cumplimentar este estudio, se realizaron experimentos en laboratorio. Aunque la composición del ambiente no fue la misma que la de las erupciones, sirvió para estudiar los efectos de corrosión en los materiales en condiciones similares. Se testaron aluminio, aleaciones de aluminio: 2017, 6061-T650 y 7075-T65 en una atmósfera con 3% molar de SO₂ y 97% molar de vapor de agua a 110°C, con la finalidad de imitar la composición de las fumarolas.

El efecto de corrosión fue mucho más lento que el observado en los campos de estudio. El SO₂ es capaz de destruir la película pasiva presente en el aluminio, provocando picaduras.

Se sacó en conclusión que la presencia de partículas finas como, por ejemplo, las partículas en suspensión de carbón, acelera notablemente la cinética de la corrosión, sobre todo en aceros. Sin embargo, el óxido se supone que disminuye el ataque. Los catalizadores como la plata o el óxido de hierro oxidan tanto el SO_2 como el SO_3 y el ácido de la superficie formado puede causar una corrosión más rápida.

Un estudio realizado en 1988 por P.S. Mohan, M. Sundaram y S. Guruvjah [8] analizó los efectos de corrosión en zinc, cobre y acero suave al someterlos a un **ensayo Kesternich**: recreando un ambiente húmedo y contaminantes como el SO_2 . Este ensayo se emplea para estudiar la respuesta a corrosión en ambientes ácidos de forma habitual en la industria.

Siguiendo la normativa DIN 50018, se estudió el efecto de corrosión en acero suave (acero con 0'15% - 0'25% de C), zinc y cobre de 5 ciclos, cada uno de 8 horas "en activo" y 16 horas "parado". Los experimentos se realizaron con diferente humedad relativa, entre el 60% y el 100%, con temperaturas entre 35°C y 40°C y diferente concentración de SO_2 , entre 0'1 y 0'3 litros, demostrando que el nivel de corrosión aumenta en cada caso.

Se expusieron las siguientes muestras:

- Acero suave con 0'1 - 0'2% de C, 0'4-0'5% de Mn, 0'05-0'1% de P y 0'02-0'03% de S
- Zinc puro comercial (99'5% de riqueza)
- Cobre (99'9% de riqueza)

Para preparar las muestras, se emplearon unos paneles (con medidas de 7'5cm x 5cm x 0'15cm) que se desgastaron con 400 esmeriles hasta obtener un acabado uniforme, pulido y desengrasado con tricloroetanol. Se pesaron antes de introducirlos en la cámara.

Metodología del experimento:

Por la tubería de admisión se introducen 2 litros de agua destilada, y las tres muestras metálicas se colocan en el interior de la cámara. La cantidad necesaria de hidrogenosulfito de sodio para producir dióxido de azufre se colocó en un recipiente de vidrio, mezclada con 5 mL de agua destilada, para poder introducirla también por el conducto.

Al cerrar la puerta de la cámara, se introduce el recipiente con SO_2 , agua destilada y 3mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4) concentrado, para asemejar una atmósfera corrosiva volcánica a causa de la presencia de azufre. Se aumenta la temperatura de la cámara con un flujo de calor.

En estas condiciones, se realizaron los 5 ciclos mencionados. Cada ciclo tiene 2 etapas: durante 8 horas, la cámara se mantiene con una temperatura específica y durante las 16 horas restantes, de "descanso", se desconecta el flujo de calor, se elimina la presencia de H_2SO_4 y se abre la puerta de la cámara.

Al terminar el primer ciclo, se reemplazan las muestras por otras iguales. Así se obtienen resultados de metales expuestos a 1 ciclo y a 4 ciclos, con las mismas características de la atmósfera controlada. Por cada ciclo, se renueva tanto al agua destilada como los compuestos con azufre.

Al completar el experimento, se eliminan los productos de corrosión que se han generado en la superficie de las muestras y se determina la pérdida de masa. Se hicieron varios experimentos, variando el nivel de humedad relativa en los siguientes valores: 60%, 80% y 100%.

En la Tabla 12, aparece la corrosión de los diferentes metales dependiendo de la cantidad de SO₂ presente en el ambiente y la temperatura a la que se sometieron las muestras, siendo la humedad relativa del 60%. Estos factores resultan verdaderamente importantes a la hora de estudiar el comportamiento de los metales en ambientes corrosivos, ya que “pequeños” cambios del ambiente pueden producir efectos realmente diferentes.

Ciclos	ACERO SUAVE		ZINC		COBRE	
T = 35°C	0,1L SO ₂	0,2L SO ₂	0,1L SO ₂	0,2L SO ₂	0,1L SO ₂	0,2L SO ₂
1	1,1	81,20	37,50	-	1,00	-
2	3,6	-	56,70	-	1,90	-
3	3,10	30,80	49,20	-	2,10	-
4	7,20	61,20	56,50	-	2,40	-
5	19,50	329,60	91,30	-	3,10	-
T = 40°C	0,1L SO ₂	0,2L SO ₂	0,1L SO ₂	0,2L SO ₂	0,1L SO ₂	0,2L SO ₂
1	19,70	7,60	45,90	81,50	1,73	1,50
2	22,70	13,07	65,90	100,00	1,90	2,90
3	24,30	70,00	83,20	135,20	2,50	5,30
4	31,50	153,20	100,20	160,00	2,90	7,70
5	34,50	198,30	113,50	165,00	3,70	8,70

Tabla 12. Corrosión de metales (mg/dm²) con 60% de humedad relativa. P. S. Mohan, M. Sundaram and S. Guruvjah.

Se puede observar que, en todos los metales, la corrosión aumenta conforme se realizan más ciclos y la cantidad de dióxido de azufre es mayor. En este caso, las muestras se comportan como intuitivamente se espera. Las características de la atmósfera controlada son las menos extremas del ensayo realizado. Aun así, el caso del acero suave se puede observar que, en los primeros ciclos, la corrosión es menor con temperatura más elevada y mayor presencia de SO₂.

En la Tabla 13, aparece el nivel de corrosión que presentaron las muestras de acero suave, zinc y cobre a 80% de humedad, con temperaturas de 35°C y 40 °C, con 0'1L y 0'2L de SO₂. En general, la velocidad de corrosión aumenta con la concentración de dióxido de azufre y la temperatura en todos estos metales. Sin embargo, en el caso del cobre, presenta una pequeña variación de corrosión hasta el tercer ciclo y después aumenta. Este fenómeno puede significar que el producto formado inicialmente con una mayor concentración de SO₂ es una barrera natural de protección. La corrosión de los metales se midió a nivel superficial, en mg/dm².

Ciclos	ACERO SUAVE		ZINC		COBRE	
T = 35°C	0,1L SO ₂	0,2L SO ₂	0,1L SO ₂	0,2L SO ₂	0,1L SO ₂	0,2L SO ₂
1	-	1,60	29,30	89,80	1,20	0,53
2	-	9,50	49,10	41,10	1,30	0,67
3	0,10	8,00	20,50	63,50	1,50	1,47
4	0,80	10,70	17,10	70,40	1,60	2,00
5	0,70	10,00	7,10	109,10	1,70	2,70
T = 40°C	0,1L SO ₂	0,2L SO ₂	0,1L SO ₂	0,2L SO ₂	0,1L SO ₂	0,2L SO ₂
1	6,80	2,40	43,10	24,80	0,80	0,53
2	7,90	9,60	27,10	30,00	1,10	0,67
3	8,30	12,50	36,70	44,70	0,90	0,93
4	11,90	19,60	33,60	36,90	1,10	1,47
5	18,80	29,60	40,80	48,00	1,60	2,13

Tabla 13. Corrosión de metales (mg/dm²) con 80% de humedad relativa. P. S. Mohan, M. Sundaram and S. Guruvjah.

Parece que en un ambiente con 80% de humedad relativa, la temperatura produce un gran cambio en el comportamiento de la corrosión. La concentración del dióxido de azufre también juega un papel importante en el incremento de la corrosión de los metales. Al aumentar la concentración de dióxido de azufre a una temperatura más elevada, la corrosión es menor en los metales. En el caso del zinc, la presencia de corrosión es menor en el ensayo realizado a una temperatura más elevada, algo no muy usual en los metales expuestos a ambientes corrosivos.

En la Tabla 14, aparecen los niveles de corrosión de los metales expuestos a una atmósfera con humedad relativa del 100%, a 35°C y 40 °C, y con diferente cantidad de dióxido de azufre presente. En este caso, se han realizado tres: con 0'1L, 0'2L y 0'3L de SO₂.

Ciclos	ACERO SUAVE			ZINC			COBRE		
T = 35°C	0,1L SO ₂	0,2L SO ₂	0,3L SO ₂	0,1L SO ₂	0,2L SO ₂	0,3L SO ₂	0,1L SO ₂	0,2L SO ₂	0,3L SO ₂
1	31,8	19,90	-	40,90	51,70	-	-	-	-
2	199,5	111,50	-	73,20	77,70	-	0,50	0,27	-
3	473,10	331,10	-	92,90	82,00	-	1,20	0,87	-
4	477,10	262,90	-	95,50	84,50	-	1,60	0,80	-
5	505,10	321,20	-	103,60	95,50	-	1,70	1,20	-
T = 40°C	0,1L SO ₂	0,2L SO ₂	0,3L SO ₂	0,1L SO ₂	0,2L SO ₂	0,3L SO ₂	0,1L SO ₂	0,2L SO ₂	0,3L SO ₂
1	13,00	12,90	6,93	17,70	50,20	54,80	1,50	0,93	0,27
2	37,40	16,00	10,27	27,30	75,00	128,10	1,90	2,17	0,90
3	86,20	29,10	21,87	37,50	92,10	141,70	2,60	4,00	1,73
4	28,70	61,60	13,73	33,20	76,00	176,00	2,70	4,00	2,27
5	103,10	118,90	40,27	49,10	104,00	184,10	2,70	6,20	2,27

Tabla 14. Corrosión de metales (mg/dm²) con 100% de humedad relativa. P. S. Mohan, M. Sundaram and S. Guruvjah.

Se aprecia claramente que, al incrementar el nivel de humedad, los efectos de la corrosión son mayores. El acero suave y el cobre presentan menor corrosión al aumentar la concentración de dióxido de azufre, al igual que ocurre con una atmósfera del 80% de humedad relativa.

En el caso del zinc a 35°C, la corrosión aumenta con la cantidad de SO₂ de la atmósfera en los primeros ciclos, pero, a partir del tercero, la corrosión disminuye al haber mayor azufre en el ambiente. Esto se puede deber al mecanismo natural de protección ante la corrosión en los primeros ciclos. Al aumentar la temperatura a 40 °C, el acero suave y el cobre presentan menor corrosión conforme la cantidad de azufre en la atmósfera es mayor. Ocurre lo contrario con el zinc.

Con lo cual, este artículo concluye en que la presencia de corrosión superficial en los metales aumenta con el número de ciclos de ensayo en todas las temperaturas y humedades relativas. Esto indica que, cuando una estructura se expone continuamente a una atmósfera sulfurosa con periodos de presencia de humedad y periodos sin humedad, los materiales se deterioran a largo plazo.

Ambientes similares a los volcánicos:

Los ambientes volcánicos son excepcionales y únicos en el planeta. Son pocas las zonas volcánicas en la Tierra y se caracterizan también por su actividad sísmica. Existen volcanes en diversos países, en los que donde más volcanes hay son: Chile, Indonesia, Japón, Rusia y Estados Unidos. Muchos están en activo, lo cual impide un estudio exhaustivo de la situación del ambiente y, aunque otros no estén activos, puede resultar complejo realizar análisis y estudios.

La realización de ensayos en atmósferas controladas podría permitir el análisis de los efectos corrosivos de determinadas composiciones atmosféricas en diferentes materiales. Reproduciendo la composición química de los gases, la temperatura, la humedad y otras condiciones que fueran relevantes, se podría estudiar la reacción de dichos materiales en laboratorio.

Varios estudios previos [8], TFM Amaia Garacoechea Sáenz, han realizado el estudio en cámaras Kesternich, los cuales imitan la atmósfera corrosiva volcánica con la presencia de azufre en el ambiente. Se puede integrar en diferentes compuestos químicos, como H_2SO_4 o SO_2 , dependiendo de la humedad y acidez de la atmósfera que se desee recrear. Aparecen detallados estos procesos en el apartado “4. Ensayos en laboratorio” y previamente.

Otros ambientes que pueden asemejarse a los volcánicos debido a su composición química son los petroquímicos: lugares de industria de petróleo o gas natural como materia prima para obtener productos químicos. Suelen localizarse en zonas costeras para facilitar el transporte de las materias y los productos, lo que produce una alta corrosión en los metales expuestos debido a la sal marina y la humedad presente. A su vez, al tratarse de ambientes químicos, los compuestos químicos que se emiten resultan muy corrosivos y peligrosos para tanto los materiales como los trabajadores. Es habitual (y prácticamente obligatorio) el empleo de revestimientos o recubrimientos en este tipo de atmósferas industriales, para alargar al máximo la vida de las estructuras y mecanismos correspondientes.

3.2 Degradación de materiales metálicos y otros elementos

Los factores que promueven el efecto de corrosión en los materiales expuestos a estos ambientes son, principalmente, la humedad, la temperatura y la presencia de contaminantes como el dióxido de azufre (SO_2) o cloruros (compuestos químicos con cloro).

Los materiales metálicos son bastante susceptibles a la presencia del azufre en ambientes corrosivos. Dependiendo de qué metal se exponga a éstos, sufrirá mayor o menor daño. Concretamente, el cobre y la plata son muy sensibles al exponerlos a estos ambientes.

A parte de aparecer productos corrosivos en su superficie, como se ha detallado anteriormente, sufren otro tipo de efectos negativos en ellos. Uno de los efectos más importantes a tener en cuenta es la disminución de resistencia mecánica de la estructura de estos metales.

Resulta interesante estudiar los elementos químicos que generan corrosión en los ambientes volcánicos. Un estudio de Nueva Zelanda [10], analizó las propiedades de la atmósfera de corrosión de materiales que se podrían emplear para una planta de ingeniería para **producción de energía a partir de sistemas geotérmicos profundos y de ambiente magmático**. Estudiaron, tanto islas de Nueva Zelanda como de Japón (White Island y Kuju-Iwoyama respectivamente), muestras de acero al carbono, empleando un modelo termodinámico para caracterizar la atmósfera.

Location	Date	T	pH	Li	Na	K	Ca	Mg	Cl	SO ₄	B	SiO ₂	NH ₃	HCO ₃ (t)	H ₂ S(t)	Fe	Al
		°C															
mg/kg																	
Black Pot	15.1.94	93	5.24	0.28	268	48	208	192	785	1,141	0.82	318	108	15	<0.05	0.86	1.9
Black Pot	23.2.94	93	4.01	0.21	251	43	221	186	687	1,218	0.74	332	111	15	<0.05	2.2	3.2
Black Pot	5.5.94	98	4.98	0.2	233	44	188	174	641	1,056	0.67	305	107	47	0.06	0.97	2.6
Black Pot	14.2.96	97	5.07	0.26	270	49	188	157	619	1,044	0.68	327	102	-	0.07	14.5	6.5
Pool #13a	12.2.96	99	1.03	0.34	105	51	394	228	3474	12,040	0.97	456	0.81	-	-	782	103

Tabla 15. Composición geoquímica de ambientes de piscinas calientes de White Island, Nueva Zelanda. K.A. Lichti, N.A. Gilman, N. Sanada, Y. Kurata, H. Nanjo, J. Ikeuchi, B.W. Christenson.

En la Tabla 15 aparecen los resultados que se obtuvieron de la composición de la atmósfera geoquímica de White Island (Nueva Zelanda), en mg/kg de muestra recogida.

También se analizó la composición de las fumarolas (mmol gas/100 mol vapor), Tabla 16, realizando tres mediciones en White Island (las tres primeras) y una en Kuju-Iwoyama. Se puede observar que la composición química de las atmósferas a estudiar (en este caso, las fumarolas) es muy variable, dependiendo de la temperatura, del día de medición, de la localización, etc.

Location	Date	T	CO ₂	H ₂ S	SO ₂	NH ₃	HF	HCl	CO	H ₂	O ₂ *	N ₂	CH ₄	Ar	H ₂ O	Gas**
		°C														wt%
mmol gas/100 mol steam																
Noisy Nellie WI #9[1]	15.6.88	280	425	82.6	309	0.23	0.25	5.33	0.002	34.8	-	4.36	4.55	0.03	99134	2.3
Noisy Nellie WI #9[2]	21.2.95	193	1381	94.3	133	15.5	3.87	35.1	-	43.1	(62.8)	119	5.48	0.90	98169	4.3
Low-T WI #12[2]	15.1.94	98	9171	53.7	40.0	0.07	0.07	0.94	-	0.07	(0.13)	69.1	16.2	0.11	90649	22.8
Kuju-Iwoyama[3]	27.12.92	230	1400	750	240	-	10.0	30.0	-					-	97580	5.8

Tabla 16. Composición de fumarolas. K.A. Lichti, N.A. Gilman, N. Sanada, Y. Kurata, H. Nanjo, J. Ikeuchi, B.W. Christenson.

Notas: *Los datos recogidos inicialmente de O₂ resultaron ser contaminación de aire en las fumarolas. ** Es el porcentaje total de gas en el vapor de la fumarola.

Este estudio ayuda a comprender la importancia de un análisis previo de los ambientes en los que se desea instalar cualquier prototipo o desarrollar un nuevo proyecto. Concluyó en que los modelos que empleaban previamente para la producción de energía no estaban preparados para afrontar estas características tan extremas, sufriendo daños graves de corrosión y dificultando su correcto funcionamiento.

4. Ensayos en laboratorio

4.1 Ensayos realizados previamente

Manteniendo la continuidad del Proyecto Electrovolcán, Amaia Garacochea Sáenz realizó un estudio en laboratorio para estudiar preliminarmente algunos materiales metálicos y tener una primera idea de su respuesta ante fenómenos de corrosión con compuestos de azufre en su composición química: el ensayo Kesternich.

Se estudió la resistencia de diversas muestras metálicas ante corrosión, muestras similares en geometría y de los mismos materiales que han estado expuestos durante un año en el Teide: acero galvanizado, cobre, plata, acero inoxidable 304, latón, acero inoxidable A316L, titanio y aluminio anodizado.

Para llevar a cabo el ensayo Kesternich, fue necesaria una preparación y análisis previos al ensayo de todas las muestras.

Se optó por una geometría cilíndrica, ya que es la predominante en la estructura de los generadores termoelectrónicos, con $37,7 \text{ cm}^2$ de área por cada probeta:

- 12 mm de diámetro exterior, excepto para el latón, que es de 6mm.
- Espesor entre 0,5mm y 3mm
- Longitud de 10 cm

Se realizaron 2 pequeñas perforaciones en cada uno de los extremos de las muestras para poder exponerlas en una orientación concreta (inclinación de las probetas) que se especifica en el ensayo.

En la Imagen 22, aparecen todas las probetas etiquetadas que se emplearon en este ensayo. En orden de aparición en la Imagen, en total fueron: 3 probetas de aluminio anodizado, 1 de plata, 3 de cobre, 3 de latón, 3 de titanio, 3 de acero inoxidable 304, 3 de acero inoxidable A316L y 3 de acero galvanizado. Cada una de estas muestras se colgó de unas barras metálicas con ayuda de hilo (material inerte frente a la corrosión), del que se habla a continuación y con distancia entre ellas.



Imagen 22. Muestras metálicas antes de someterse al ensayo Kesternich. TFM Amaia Garacochea Sáenz

Posteriormente, se protegieron los cantos vivos de las muestras. No interesa el efecto de corrosión en ellos, ya que no están presentes en el prototipo.

Para poder llevar a cabo este ensayo, son necesarios varios dispositivos y elementos:

- Cámara de ensayo: con una capacidad de $300 \text{ dm}^3 \pm 10 \text{ dm}^3$, tiene una puerta hermética. Aparece en la Imagen , abierta y con las muestras en su interior.
- Dispositivo de calentamiento y regulación de la temperatura: en la parte inferior de uno de los laterales de la cámara, se dispone de una válvula conectada a la tubería de alimentación de gas.
- Fuente de dióxido de azufre: botella con SO_2 líquido en su interior. De color verde, aparece en la esquina derecha de la Imagen .
- Dosificador de medición de SO_2 : de metacrilato transparente. Regula el volumen de gas introducido mediante un sistema de desplazamiento de líquido en el que el depósito inferior se rellena de parafina y el superior, del SO_2 de la botella. Aparece en la esquina izquierda de la Imagen .
- Cuerda de algodón: empleada para colocar las muestras en la orientación deseada, como material inerte. Se puede apreciar en la Imagen , las muestras están colgadas de las barras mediante esta cuerda.
- Barras: serpenteadas, se cuelgan de ellas las muestras. Se emplearon cuatro. Aparecen en la Imagen , en la parte superior del interior de la cámara.

Antes de introducirlas en la cámara, se realizó una limpieza exhaustiva de las muestras, sin abrasivos o disolventes que pudieran alterar la superficie (siguiendo la normativa UNE 86), mediante un baño de acetona introducido en un equipo de ultrasonidos.

En la Imagen 23, aparece la cámara de ensayo Kesternich, con todas las muestras en su interior, colgadas de las barras serpenteadas. Se puede apreciar la inclinación y separación entre cada muestra, gracias a la geometría de las barras y al hilo que se empleó para colgarlas. Con esto se buscó la misma orientación para todas, ya que así se pueden conseguir resultados fiables y lo más cerca posible de la realidad. Se intentó con éxito que cada muestra sufriera un efecto corrosivo similar, cuidando la separación entre ellas y las paredes de la cámara.

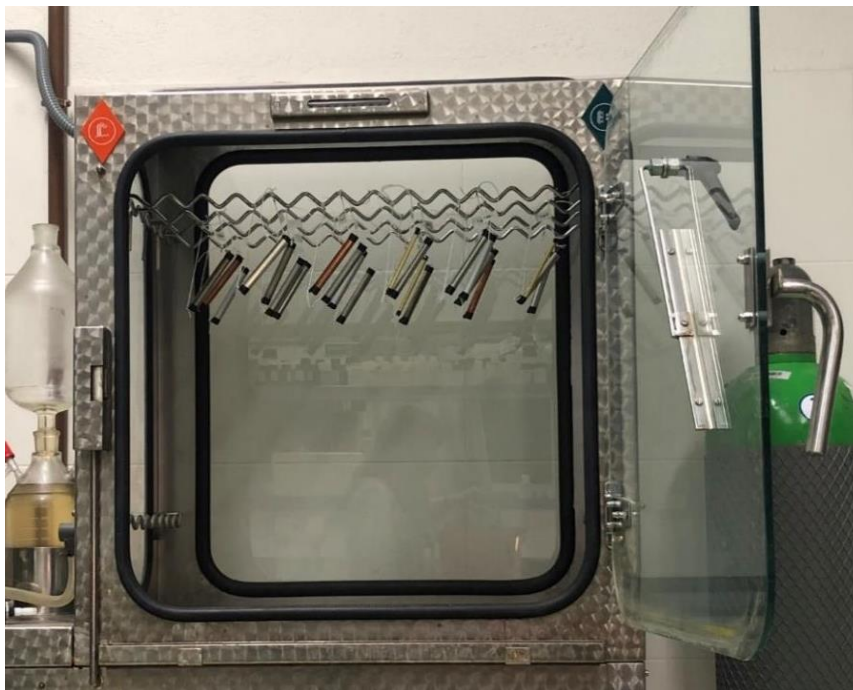


Imagen 23. Disposición de las muestras metálicas dentro de la cámara de ensayo Kesternich. TFM Amaia Garacochea Sáenz

Las muestras se colocaron formando 15° con la vertical para que las condensaciones formadas se puedan deslizar por ellas, evitando que se acumulen en la muestra. Todas estaban a la misma distancia del techo de la cámara (100mm) y con una separación entre ellas de 20mm

Metodología ensayo Kesternich:

Este ensayo consiste en introducir estas muestras metálicas en la cámara de ensayo Kesternich para estudiar su resistencia frente a la corrosión. La atmósfera gaseosa corrosiva que se crea en el interior de la cámara produce una corrosión acelerada normalizada en los materiales expuestos. Siguiendo la normativa UNE 85, se genera de la siguiente forma la atmósfera corrosiva:

- 1) Se introducen inicialmente 2 litros de agua destilada, con una conductividad de $500\mu\text{S/m}$ o inferior en la parte inferior de la cámara.
- 2) Se sitúan las muestras y se cierra herméticamente la puerta de la cámara.
- 3) Con la cámara ya cerrada se inyectan $0,2\text{ dm}^3$ de dióxido de azufre a través de la tubería de alimentación de gas.
- 4) Tras esto, se conecta la calefacción y se aumenta la temperatura hasta alcanzar $40^\circ\text{C} \pm 3^\circ\text{C}$ en aproximadamente 1,5 h.

Importante: al iniciar un nuevo ciclo, se deben sustituir los 2 litros de agua destilada del ciclo anterior por agua destilada nueva.

Cada ciclo dura 24 horas y, en este caso, se realizó exposición interrumpida, debido a que una exposición continua simularía una atmósfera demasiado corrosiva, alejada de la presencia de las fumarolas del Teide. Por ello, cada ciclo consiste en 8 horas de exposición a la atmósfera simulada y, después, 16 horas a la atmósfera ambiente (abriendo la puerta de la cámara). En la atmósfera ambiente, se aseguraba una temperatura de $23^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ y una humedad relativa inferior al 75%.

En total, se realizaron 10 ciclos completos, dejando las muestras 48 horas a atmósfera ambiente entre los 5 primeros ciclos y los 5 últimos. Por lo que este ensayo duró desde el 13/03/2019 hasta el 24/05/2019.

Resultados ensayo Kesternich:

Para poder obtener conclusiones de este estudio, se recogieron las medidas de peso y espesor tanto antes como después del ensayo, además de fotografías. Para poder eliminar los productos de corrosión, se emplearon productos químicos: ácido nítrico y ácido clorhídrico, dependiendo del material de la muestra. Aparecen los detalles en la siguiente Tabla 17.

Material	Productos químicos	Tiempo total	Temperatura
Aluminio anodizado	Ácido nítrico (65%)	1 min	20°C-25°C
Cobre	200 ml de ácido clorhídrico ($\rho=1,19\text{g/ml}$) 400 ml agua destilada	5 min	20°C-25°C
Latón	200 ml de ácido clorhídrico ($\rho=1,19\text{g/ml}$) 400 ml agua destilada	5 min	20°C-25°C
Titanio	*	*	*
Acero A304	100 ml ácido nítrico ($\rho=1,42\text{g/ml}$) 500 ml agua destilada	60 min	20°C-25°C
Acero A316L	100 ml ácido nítrico ($\rho=1,42\text{g/ml}$) 500 ml agua destilada	60 min	20°C-25°C
Acero galvanizado	50 g cloruro de amonio 500 ml agua destilada	2 min	70°C

Tabla 17. Productos químicos para la limpieza de las muestras. TFM Amaia Garacochea Sáenz.

*"Dado que la norma no describe ninguna disolución para la limpieza del titanio y la ganancia de peso de este tras el ensayo es mínima, se ha considerado que dicha ganancia de masa se corresponde con el peso total de los productos de corrosión". Trabajo de Fin de Máster de Amaia Garacochea.

Tras la limpieza, se observó una pérdida de material en todas las muestras. Todas ellas salieron del ensayo con una masa mayor debido a la presencia de productos de corrosión, excepto el latón, que ya presentaba una masa menor al terminar los 10 ciclos (Tabla 18).

Material	Inicialmente		Tras el ensayo		Tras la limpieza química	
	Peso (g)	Espesor (mm) / Espesor recubrimiento (μm)	Peso (g)	Espesor (mm) / Espesor recubrimiento (μm)	Peso (g) Tras eliminar los productos de corrosión	Productos corrosivos ($\mu\text{g/cm}^2$) *
Aluminio anodizado	8,6558	1,61 / 195,58	8,6582	1,55 / 169,33	8,6537	92,84
Cobre	30,6716	1,42	30,6866	1,82	30,5526	3408,57
Latón	7,5393	0,86	7,5321	1,85	7,5031	981,46
Titanio *	21,988	2,35	21,9889	2,21	-	23,87
Acero A304	24,9246	1,28	24,9247	1,22	24,9224	61,01
Acero A316L	27,8504	2,41	27,8515	2,39	27,8503	3,18
Acero galvanizado	39,0376	2,51 / 68,00	39,0014	2,62 / 53,33	38,9437	1302,42
Plata	16,234	0,42	16,2338	0,41	-	-

Tabla 18. Análisis de las muestras tras ensayo Kesternich. TFM Amaia Garacochea Sáenz.

Con este análisis, se pudo concluir que el material que es más resistente frente a la corrosión es el acero inoxidable A316L y el cobre el menos resistente. La clasificación de mayor a menor resistencia corrosiva es la siguiente:

<div> <p>Mayor resistencia</p> <p>↓</p> <p>Menor resistencia</p> </div>	Acero A316L
	Titanio
	Acero A304
	Aluminio anodizado
	Acero galvanizado
	Cobre

Tabla 19. Clasificación de los metales según su resistencia a la corrosión. TFM Amaia Garacochea Sáenz.

Finalmente, se realizó una inspección visual de las muestras implantadas en el Teide desde diciembre de 2018 hasta abril de 2019, lo cual resulta muy útil para el análisis post-exposición que se ha realizado en este escrito. La recopilación de las inspecciones aparece en la Tabla 20.

Material	20/12/2018	21/12/2018	04/01/2019	23/01/2019	04/02/2019	15/03/2019	11/04/2019
Aluminio anodizado							
Cobre	Pérdida de color	Continúa la degradación	Continúa la degradación	Sin cambios	Continúa la degradación	Sin cambios	Sin cambios
Latón	-	-	-	-	-		Importante degradación
Titanio	-	-	-				
Acero A304		Primera línea de óxido	Sin cambios	Sin cambios	Sin cambios	Sin cambios	Sin cambios
Acero A316L							
Acero galvanizado			Fina película blanquecina	Sin cambios	Manchas blancas	Sin cambios	Sin cambios
Plata	Cambio de color	Sin cambios	Sin cambios	Sin cambios	Pequeños bultos	Sin cambios	Sin cambios

Tabla 20. Resumen observaciones visuales de las muestras metálicas del Teide. TFM Amaia Garacocha Sáenz.

Nota: “Las casillas en verde significan que no ha habido cambios aparentes en la muestra. Las casillas con un guion significan que la muestra aún no se había expuesto al ensayo. El color naranja de las casillas significa que hay signos de corrosión. A mayor intensidad del color de la casilla, signos son más destacables.” Trabajo de Fin de Máster de Amaia Garacocha Sáenz.

Se debe puntualizar que el titanio se añadió a la exposición de corrosión más tarde, el 23 de enero de 2019. El latón también se introdujo tarde, este caso el 15 de marzo del mismo año, ya que en esa fecha se valoró elegir válvulas de llenado para los próximos prototipos que estuvieran hechas de este material.

En conclusión, basándose en todas las observaciones visuales, el material más resistente resulta ser tanto el aluminio anodizado como el acero inoxidable A316L y el titanio.

4.2 Nuevos ensayos a realizar en campo

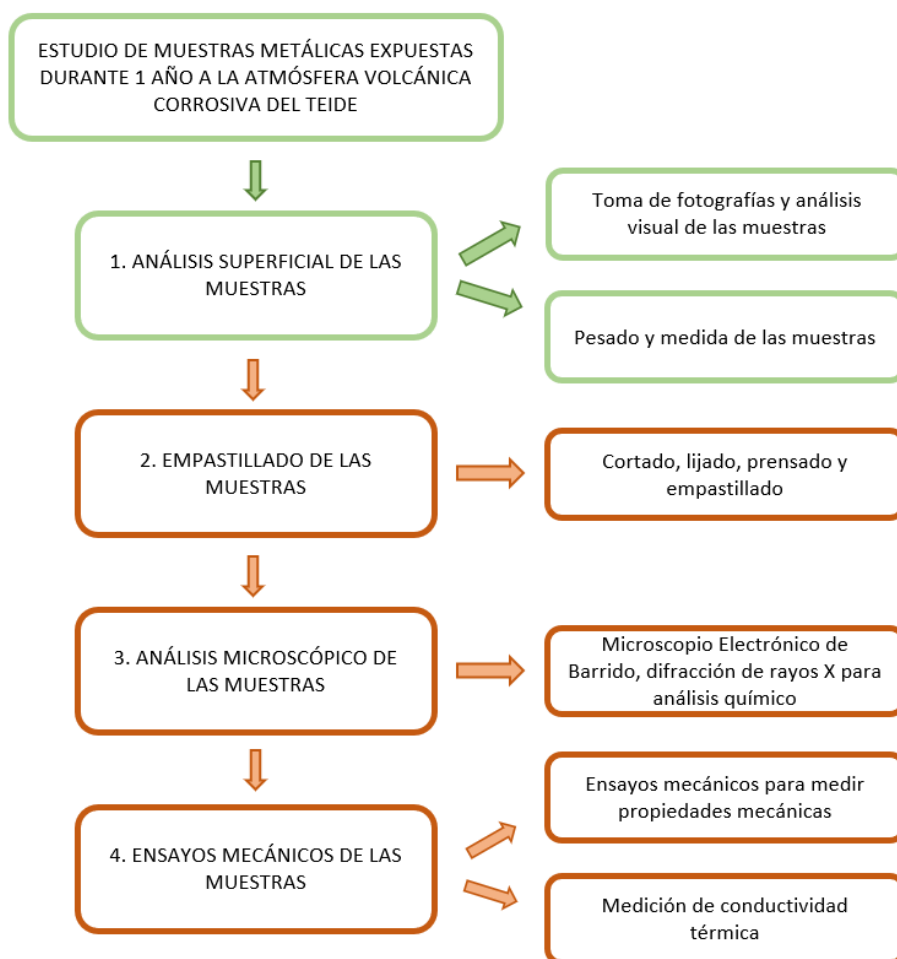
El 20 de diciembre de 2018 se llevó al Teide (Tenerife) una muestra de cada tubo metálico, similares a las estudiadas en el ensayo Kesternich para así poder estudiar el efecto real de la atmósfera volcánica corrosiva en estas muestras. En total se llevaron 8 muestras, una por cada metal estudiado en la cámara Kesternich.

Se colocaron en una de las fumarolas del Teide, ya que presentaba todas las condiciones en las que se encontrarán en un futuro los prototipos de generación termoeléctrica: la misma composición química de la atmósfera y las condiciones de temperatura y humedad exactas. Estas muestras estuvieron colocadas en ese lugar, sometidas a esta atmósfera extrema y sulfurosa durante un año (hasta el 20 de diciembre de 2019).

Para poder analizarlas, es necesario realizar los siguientes pasos (Esquema 1), cuidando el orden y la integridad de las muestras, ya que son únicas y si sufrieran algún tipo de daño, se perdería

la capacidad de realizar un análisis exhaustivo de todas las opciones existentes para elegir el material con el que fabricar los generadores termoeléctricos de la manera más óptima.

Resulta muy importante comenzar un estudio con un análisis visual de las muestras. Sin embargo, en este trabajo también se ha realizado un estudio exhaustivo bibliográfico de estudios previos del comportamiento de los metales en ambientes corrosivos, sobre todo volcánicos, para comprender realmente el daño que puede sufrir, la causa y la manera de evitarlo.



Esquema 1. Etapas para el estudio de las muestras.

En este esquema, aparecen 4 fases a realizar, con sus respectivas descripciones y tareas a completar. Las etapas que se han podido realizar están rodeadas de color verde, y de color teja, las que no se han podido llevar a cabo, debido a la situación actual del COVID-19 y la declaración del Estado de Alarma, impidiendo la entrada al laboratorio.

A estas fases de estudio se puede añadir una Fase 5, siendo un estudio de recubrimientos para las muestras de metales que resulte interesante emplearlos en los prototipos de generadores termoeléctricos.

La Fase 1 se ha podido realizar con éxito, la cual aparece en detalle en el apartado siguiente "5. Análisis de resultados". Para poder completar el resto de fases, es necesaria la preparación de las muestras. En ello consiste la Fase 2. En la Fase 3, se desea estudiar qué ha ocurrido en las muestras a nivel microscópico, estudiando su red metálica y la presencia de compuestos

químicos debido a la exposición atmosférica. En la última fase representada, se busca conocer la alteración de las propiedades mecánicas de los metales, así como la resistencia, tenacidad, fragilidad y conductividad térmica. Estos aspectos son importantes a tener en cuenta, puesto que los dispositivos que se desean implantar en el Teide deben soportar extremas condiciones.

Así, se ha comenzado con el análisis superficial de las muestras que han estado expuestas a la atmósfera corrosiva del Teide, para comenzar un estudio exhaustivo de estas.

Previamente, se cortarían por la mitad con la cortadora de disco de diamante, para estudiar una de las mitades en el Laboratorio de Materiales de la Universidad Pública de Navarra y la otra, mandarla a un laboratorio externo. Así, se podrían comparar los resultados obtenidos en ambos.

Se pudo comenzar con este proceso, pero se prolongó más de lo esperado, ya que el disco de diamante de la cortadora del laboratorio estaba muy deteriorado y oxidado, por lo que el corte de las muestras fue muy lento, llegando a tardar 3 horas en cortar la muestra de cobre (una de las más afectadas y debilitadas por la corrosión).

Por ello, se encargó un disco nuevo y durante la espera, se pudieron cortar 2 muestras. Sin embargo, el pedido tardó más de una semana en llegar a la Universidad, ya que la empresa proveedora no tenía en stock. Esta espera coincidió en la declaración de Estado de Alarma, por lo que no se pudo continuar con el análisis de las muestras. Otro factor que ha jugado en contra ha sido que las muestras se quedaron en el laboratorio, por lo que, a día de hoy, todavía no se han podido recuperar.

5. Análisis de resultados

Hace un año y cinco meses, las probetas metálicas a estudiar se colocaron en la ladera del Teide, cerca de las fumarolas, tal y como puede apreciarse en las Imágenes 24 y 25.

Se dispusieron en total 8 muestras metálicas sujetas al terreno en 3 piquetas diferentes:

- Piqueta 1 (amarilla): muestra de acero galvanizado (1.1) y de cobre (1.2).
- Piqueta 2 (amarilla): muestra de plata (2.1), de acero inoxidable A304 (2.2) y de latón (2.3).
- Piqueta 3 (blanca): muestra de acero inoxidable A316L (3.1), de titanio (3.2) y de aluminio anodizado (3.3).

Se clavaron las piquetas al terrero, cada una identificada y etiquetada. Las muestras estaban inclinadas 15° respecto a la vertical, para seguir el mismo razonamiento que se realizó en el ensayo de laboratorio Kesternich. Esta inclinación se puede ver en la Imagen , con las muestras alternadas, es decir, una muestra con una inclinación de $+15^\circ$ respecto a la vertical, otra muestra con inclinación -15° respecto a la vertical, etc. Se dispusieron de esta manera para favorecer el equilibrio de las piquetas. Además, así se reducía la interacción entre los tubos metálicos.



Imágenes 24 y 25. Disposición en el Teide de las muestras a estudiar, 20 de diciembre de 2018. TFM Amaia Garacochea Sáenz.

Las probetas se colocaron en zona de fumarolas (Imagen 25) sujetas al terreno con unas clavijas y referenciadas (Imagen 24). De esta manera, se facilitaría la identificación de cada metal al final del periodo de exposición. Los extremos de los tubos metálicos aparecen precintados para limitar el daño de la corrosión que puedan sufrir, ya que los prototipos de generadores termoeléctricos no presentan estos cortados en sus piezas. Si no se hubieran precintado, las muestras podrían haber sufrido mayor corrosión de la que realmente sufrirán los prototipos y las conclusiones de este presente estudio hubieran resultado lejanas y menos útiles para conseguir los objetivos del Proyecto Electrovolcán.

Se han controlado las muestras a lo largo de este ciclo durante varias ocasiones para analizar su evolución, realizando visitas al Teide a lo largo del 2019 (Tabla 20). El 20 de diciembre de 2018 se colocaron las muestras de aluminio anodizado, cobre, acero inoxidable A304, acero inoxidable A316L, acero galvanizado y plata.

Material	20/12/2018	21/12/2018	04/01/2019	23/01/2019	04/02/2019	15/03/2019	11/04/2019
Aluminio anodizado							
Cobre	Pérdida de color	Continúa la degradación	Continúa la degradación	Sin cambios	Continúa la degradación	Sin cambios	Sin cambios
Latón	-	-	-	-	-		Importante degradación
Titanio	-	-	-				
Acero A304		Primera línea de óxido	Sin cambios	Sin cambios	Sin cambios	Sin cambios	Sin cambios
Acero A316L							
Acero galvanizado			Fina película blanquecina	Sin cambios	Manchas blancas	Sin cambios	Sin cambios
Plata	Cambio de color	Sin cambios	Sin cambios	Sin cambios	Pequeños bultos	Sin cambios	Sin cambios

Tabla 20. Resumen observaciones visuales de las muestras metálicas del Teide. TFM Amaia Garacochea Sáenz.

Además, se aprovecharon estos controles para añadir materiales que en el inicio no se habían expuesto. Este es el caso del titanio (el 23 de enero de 2019) y del latón (el 15 de marzo de 2019). Éste último se añadió porque se planteó la posibilidad de emplear válvulas de llenado de latón en el prototipo de generador termoeléctrico. En las Imágenes 26 y 27, aparecen ya todas las muestras al completo (las 8), incluyendo el titanio y el latón.



Imágenes 26 y 27. Fotografía tomada el 15/03/2019, con todas las muestras. TFM Amaia Garacochea Sáenz.

Los materiales que resultan más interesantes para analizar son el titanio, debido a su elevada resistencia a la corrosión y el latón, ya que la válvula de llenado del generador termoeléctrico presenta este material. Este último material no se estudia para comparar si es mejor o peor que el resto, si no para estudiar los daños que puede llegar a sufrir expuesto a esta atmósfera.

Siguiendo el esquema planteado anteriormente (Esquema 1), se procede a iniciar el estudio de las muestras una vez recogidas del Teide (después de un año de exposición) y llevadas al laboratorio de la Universidad Pública de Navarra. Se ha comenzado con un análisis superficial de las muestras expuestas a la atmósfera volcánica del Teide.

Se ha realizado para cada muestra un pesado en el estado en el que han llegado al laboratorio y otro pesado más tarde, después de eliminar con mucho cuidado los elementos irrelevantes para el análisis posterior de las muestras metálicas: trozos de adhesivos, de piqueta, de tierra...

La medida de los diámetros interiores y exteriores se han realizado una vez eliminados estos elementos, con un calibre digital. El diámetro interior se ha medido en ambos extremos de la muestra. Para el diámetro exterior, se ha realizado una medida en cada extremo de la muestra, que son las partes de las muestras que han estado protegidas de la corrosión con cinta aislante y menos relevantes, ya que estos extremos no existen en los generadores termoeléctricos; y 10 medidas a lo largo de la parte de la muestra expuesta. Se ha realizado la media aritmética de estas medidas para obtener un valor de diámetro de referencia y poder, al menos, obtener el grosor de la capa de productos de corrosión.

El valor de la masa previa se ha obtenido del ensayo Kesternich del Trabajo de Fin de Máster de Amaia Garacochea Sáenz, ya que es la única manera de obtener a día de hoy la masa de las muestras antes de su exposición. Son los valores que aparecen en la Tabla .

Nota: el pesado de las muestras después de la exposición probablemente se ha realizado con un dispositivo de medida diferente al que se empleó antes del ensayo Kesternich (TFM Amaia Garacochea Sáenz). Además, se debe tener en cuenta que esos valores son una media aritmética de las 3 muestras metálicas de cada tipo de metal expuesto a esa atmósfera. Por ello, alguno de los valores puede que no concuerden con lo esperado.

Todas las medidas de longitud presentan un error de medición de $\pm 0'001\text{mm}$, debió a la propia balanza empleada para ello.

Todas las muestras tenían un diámetro exterior de 12mm antes de su exposición, excepto el latón, de 6mm.

La nomenclatura empleada es la siguiente:

- Di: diámetro interior del tubo, en mm.
- Dep: diámetro exterior protegido, en mm. Es la medida del diámetro de los extremos de la muestra que han estado precintados con cinta aislante. Se han realizado 2 medidas.
- De: diámetro exterior desprotegido, en mm. Es realmente la medida que va a resultar concluyente durante este estudio. Se han realizado 10 medidas.

La diferencia de espesor que presentan las muestras se ha obtenido realizando la siguiente operación, siendo De la media aritmética de las 10 medidas realizadas:

$$\Delta \text{ espesor (mm)} = De - 12$$

PIQUETA 1 (amarilla)**1.1 Acero galvanizado – masa previa a la exposición: 39'038 g**

Presenta una capa exterior espesa granulada, siendo los granos de un color grisáceo y su alrededor, gris negruzco. En zonas de la muestra en las que esta capa es más fina, se puede vislumbrar el brillo mate del material, de un tono dorado-plateado.



Imagen 28. Muestra acero galvanizado 1.1, estado recibido. Tiempo de exposición: 365 días.



Imagen 29. Muestra acero galvanizado 1.1, estado recibido. Tiempo de exposición: 365 días.

Claramente se pueden distinguir 2 zonas de la muestra: una mitad longitudinal presenta mayor espesor de la capa exterior (apenas se puede intuir el brillo del acero galvanizado) de corrosión, mientras que la otra mitad longitudinal presenta una capa fina, sin gránulos muy visibles. Este fenómeno se puede observar en las Imágenes 30 y 31, en la que la vista de la izquierda presenta una capa de corrosión visiblemente más gruesa o densa que la vista de la derecha.



Imágenes 30 y 31. Muestra 1.1: acero galvanizado, estado para medición. Tiempo de exposición: 365 días.

Esto puede ser debido a la colocación de la muestra frente a las fumarolas, estando una parte de la muestra enfrentada directamente a ellas y así, sufriendo mayor efecto de corrosión que la otra zona de la muestra.

Claramente hay una gran diferencia en la corrosión de la parte de la muestra expuesta a la atmósfera corrosiva y los extremos que han estado protegidos por la cinta aislante: éstos están prácticamente intactos, manteniendo el brillo del acero galvanizado. La sección de ambos extremos presenta otro efecto diferente de corrosión: se encuentra de color naranja-teja y con aspecto filamentosos.

- Masa con adhesivos y con trozo de piqueta (estado en el que se ha recibido la muestra): 41'05 g
- Masa sin adhesivos y sin trozo de piqueta: **39'709 g**
- Longitud: 102'25 mm

Comparando los valores de masa previa a la exposición y la masa posterior se puede observar que existe una variación entre ellas. En este caso, el aumento de masa (de 39'038 g a 39'709g) se puede achacar a la capa de productos de corrosión que visiblemente se han generado en la superficie, aportando un tono verdoso a la muestra.

1.1. Acero galvanizado		
Diámetro (mm)		Media (mm)
Di1	8,14	8,24
Di2	8,34	
Dep1	11,94	11,945
Dep2	11,95	
De1	12,10	11,987
De2	11,95	
De3	11,97	
De4	11,98	
De5	12,01	
De6	11,97	
De7	11,96	
De8	11,97	
De9	11,97	
De10	11,99	
Diferencia espesor		-0,013

Tabla 21. Medida de diámetros muestra 1.1 acero galvanizado.

Observando las medidas del Diámetro exterior desprotegido (Ded), se llega a la conclusión de que, en un extremo de la muestra, se ha formado una capa de productos de corrosión más gruesa que en el otro. Este fenómeno puede ser debido a cómo estuvo colocada la muestra durante su exposición, llegando a su parte superior más azufre que a su parte inferior, ya que podría estar protegida por el resto de muestras, las piquetas... Además, por las corrientes de viento es más probable que los productos de corrosión se formen en la parte más separada del suelo.

Siguiendo este planteamiento, esta muestra 1.1 presentaría una pérdida de material de 13 micras.

1.2 Cobre – masa previa a la exposición: 30'672 g

Es uno de los materiales que más han sufrido la corrosión. Ha perdido totalmente el color original del cobre: ahora presenta una capa exterior negra delgada, que parte de ella se ha desprendido como si se tratara de escamas, dejando ver debajo de ella otra capa, de color azul marino grisáceo.



Imagen 32. Muestra 1.2 cobre - vista primera mitad longitudinal, estado recibido. Tiempo de exposición: 365 días.



Imagen 33. Muestra 1.2 cobre - vista segunda mitad longitudinal, estado recibido. Tiempo de exposición: 365 días.

Esta segunda capa no es uniforme (Imágenes 32 y 33), ya que en una mitad longitudinal aparecen varias zonas naranjas pequeñas que separan la capa negra de la azul marina, que podrían ser restos de óxidos. En la otra mitad longitudinal, estas zonas son de color marrón y no son tan numerosas, casi pasan desapercibidas. Estas diferencias pueden estar relacionadas con la posición y orientación de la muestra respecto a las corrientes de viento, fumarolas, etc.

La capa exterior negra es delicada, ya que se puede desprender con facilidad. De hecho, en el proceso de medición se pequeñas partes de las escamas más despegadas.



Imágenes 34 y 35. Muestra 1.2 cobre, estado para medición. Tiempo de exposición: 365 días.

Los extremos protegidos por la cinta aislante presentan un inicio de corrosión amarilla, en forma de pequeños granos dispersos por toda la longitud. Las imágenes 34 y 35, presentan estos extremos en detalle.

- Masa con adhesivos (estado en el que se ha recibido la muestra): 28'392 g
- Masa sin adhesivos: **28'001g**
- Longitud: 101'94 mm

Al comparar ambos valores de masa, se aprecia que se han perdido más de 2 gramos al estar expuesta a la atmósfera corrosiva del Teide. Este razonamiento encaja con todos los artículos y ensayos mencionados previamente, ya que el cobre es muy sensible a la corrosión y se caracteriza por perder material fácilmente en estas circunstancias. Además, las escamas presentes en la superficie corroboran este planteamiento.

1.2. Cobre		
Diámetro (mm)		Media (mm)
Di1	9,61	9,71
Di2	9,81	
Dep1	12,07	12,055
Dep2	12,04	
De1	11,91	11,871
De2	11,92	
De3	11,78	
De4	11,84	
De5	11,83	
De6	11,88	
De7	11,85	
De8	11,76	
De9	11,79	
De10	12,15	
Diferencia espesor		-0,129

Tabla 22. Medida de diámetros muestra 1.2 cobre.

Observando las diversas medidas del diámetro exterior desprotegido, se puede llegar a la conclusión de que la corrosión ha afectado más a un extremo de la muestra que a otro, ya bien sea por la eliminación de material o por la formación de productos de corrosión en su superficie. Si se desea emplear este material para la fabricación de prototipos de generadores eléctricos, ya que resulta ser un material barato, abundante y fácil de conseguir, será totalmente necesario emplear fuertes recubrimientos.

La pérdida de espesor de la muestra 1.2 es de 129 micras.

PIQUETA 2 (amarilla)**2.1 Plata – masa previa a la exposición: 16'234 g**

La corrosión ha afectado notablemente a este material. La superficie ha pasado a ser negra, sin el brillo característico de la plata. Se puede apreciar que la superficie presenta varias capas finas, rugosas y sólidas del mismo color negro-grisáceo mate (el efecto de las capas puede recordar a la pizarra) que se desprenden de la muestra fácilmente en pequeñas láminas (Imágenes 36 y 37). Debajo de estas, en 2 zonas puntuales, aparece otra capa diferente, de color arena-anaranjado metálico. En una muesca de esta zona, se percibe un pequeño destello plateado, posiblemente del material sin corroer (detalle en la Imagen 39).



Imagen 36. Muestra 2.1 plata - vista primera mitad longitudinal, estado recibido. Tiempo de exposición: 365 días.



Imagen 37. Muestra 2.1 plata - vista segunda mitad longitudinal, estado recibido. Tiempo de exposición: 365 días.

Se intuye una línea plateada de brillo mate longitudinal a lo largo de la muestra. Sale de un extremo de la muestra y llega casi hasta la mitad de esta. Podría ser más bien el resultado de un rasguño/raspón que de la corrosión. Se puede apreciar en la Imagen 39.



Imagen 38. Detalle superficie rugosa de la muestra 2.1 plata. Tiempo de exposición: 365 días.



Imagen 39. Detalle superficie escamada de la muestra 2.1 plata. Tiempo de exposición: 365 días.

En los extremos protegidos por la cinta aislante, se puede apreciar que el material no tiene una capa externa de corrosión, el brillo de la plata se ve claramente, aunque ésta presenta un color negruzco que no es el habitual de este metal, indicando el inicio de corrosión en el material. Esto aparece en las Imágenes 40 y 41.



Imágenes 40 y 41. Muestra 2.1 plata, estado para medición. Tiempo de exposición: 365 días.

El resto de la muestra presenta una superficie de capas negras laminadas rugosas bastante homogénea.

- Masa con adhesivos (estado en el que se ha recibido la muestra): 16'962 g
- Masa sin adhesivos: **16'458 g**
- Longitud: 102 mm

Comparando ambas masas, se puede apreciar que ha aumentado un poco tras la exposición, lo que significa una formación de productos corrosivos en la superficie. En las fotografías también se puede apreciar este fenómeno.

2.1. Plata		
Diámetro (mm)		Media (mm)
Di1	11,81	11,28
Di2	10,75	
Dep1	12,64	12,635
Dep2	12,63	
De1	12,69	12,689
De2	12,67	
De3	12,70	
De4	12,68	
De5	12,66	
De6	12,68	
De7	12,69	
De8	12,70	
De9	12,68	
De10	12,74	
Diferencia espesor		0,689

Tabla 23. Medida de diámetros muestra 2.1 plata.

El grosor de la capa de corrosión resulta bastante uniforme a lo largo de su superficie de la muestra, ya que el valor del diámetro exterior desprotegido no varía mucho entre las diferentes mediciones. Aun así, el nivel de corrosión visual de esta muestra de plata resulta muy alto, lo que hace descartar este material para la fabricación de los generadores termoeléctricos, además de su elevado precio.

El espesor de la muestra ha aumentado en 689 micras, corroborando la presencia de productos de corrosión en la superficie.

2.2 Acero inoxidable A304 – masa previa a la exposición: 24'925 g

Esta muestra únicamente presenta una fina capa de polvo (tierra, suciedad), debido seguramente al terreno del Teide. No presenta ningún daño superficial causado por la corrosión, incluso se puede ver claramente la marca del modelo del fabricante en la superficie.



Imagen 42. Muestra 2.2 acero inoxidable A304 - vista primera mitad longitudinal, estado recibido. Tiempo de exposición: 365 días.



Imagen 43. Muestra 2.2 acero inoxidable A304- vista segunda mitad longitudinal, estado recibido. Tiempo de exposición: 365 días.

Sí que se aprecia cierta diferencia de color entre los extremos protegidos por la cinta aislante y el resto de la muestra, siendo estos de un color más claro que el de la muestra (Imagen 45). Esto podría ser tanto por la corrosión como por suciedad.



Imágenes 44 y 45. Muestra 2.2 acero inoxidable A304, estado para medición. Tiempo de exposición: 365 días.

En general, esta probeta muestra poco daño superficial de corrosión.

- Masa con adhesivos y trozo de piqueta (estado en el que se ha recibido la muestra): 26'660 g
- Masa sin adhesivos y con trozo de piqueta: **26'383 g**
- Longitud: 99'79 mm

En este caso, la comparación entre ambas masas no resulta muy útil, porque fue imposible extraer parte de la piqueta que se encontraba en el interior de la muestra. Sin embargo, se puede ver claramente en la muestra que no ha habido pérdida de material, o al menos visualmente y de forma significativa. El estado final de la muestra se puede ver tanto en la Imagen 44 como en la 45.

2.2. Acero inoxidable A304		
Diámetro (mm)		Media (mm)
Di1	9,52	9,52
Di2	-	
Dep1	12,03	12,025
Dep2	12,02	
De1	11,89	11,962
De2	11,91	
De3	11,92	
De4	11,88	
De5	12,02	
De6	12,03	
De7	11,94	
De8	11,90	
De9	12,06	
De10	12,07	
Diferencia espesor		-0,038

Tabla 24. Medida de diámetros muestra 2.2 acero inoxidable A304.

La muestra presenta un ligero aplastamiento, que hace que las medidas del diámetro exterior varíen, dependiendo sobre qué lado se esté midiendo: el diámetro más largo es de $12'05 \pm 0'02\text{mm}$ y el diámetro más corto es de $11'91 \pm 0'03\text{mm}$. Por ello, no se puede concluir en que haya habido pérdida de material. Además, visualmente se aprecia los casi inexistentes cambios que ha sufrido. Claramente, es el candidato número 1 hasta ahora para fabricar con él los prototipos si se quisiera evitar emplear recubrimientos.

2.3 Latón – masa previa a la exposición: 7'539 g

Este material también ha sufrido bastante el efecto de la corrosión, presentando una capa tupida negra y delgada en la parte expuesta a la atmósfera corrosiva. Se trata de una capa uniforme y rugosa que no se desprende fácilmente de la muestra (Imagen 46).



Imagen 46. Muestra 2.3 latón, estado recibido. Tiempo de exposición: 280 días.

En los extremos cubiertos por la cinta aislante, el efecto de la corrosión es diferente. En uno de ellos, la cinta aislante estaba muy bien adherida a la muestra, por lo que ha conseguido en una pequeña zona que el latón permanezca casi intacto. En el otro extremo, se han creado unas pequeñas rugosidades blanquecinas sobre la capa negra de corrosión (detalle en la Imagen 49). Debajo de esta capa negra, se puede percibir un tono granate, que es más intenso en este extremo mientras que se hace más sutil al comienzo de la zona que ha estado en contacto constante con la atmósfera.



Imágenes 47 y 48. Muestra 2.3 latón, estado para medición. Tiempo de exposición: 280 días.



Imagen 49. Muestra 2.3 latón, extremo más afectado. Tiempo de exposición: 280 días.

Además, no se han podido eliminar del todo pequeñas partes del adhesivo.

- Masa con adhesivos: 10'011 g
- Masa sin adhesivos: **9'459 g**
- Longitud: 120'49 mm

Haciendo una comparación entre la masa previa (7'539 g y 9'459 g) y la posterior, existe una diferencia considerable de masa. No se sabe si esto se debe por la gran cantidad de productos de corrosión que presenta en su superficie y su alta densidad o porque el pesado previo de la muestra de latón no corresponde exactamente con la estudiada a posterior. Esto significaría que se ha dado un error de recopilación de datos, pero es la opción menos probable. También se debe notificar que esta muestra se incorporó la más tardía al Proyecto Electrovolcán, por lo que se puede justificar que sus dimensiones difieran con las tomadas en el ensayo Kesternich.

2.3. Latón		
Diámetro (mm)		Media (mm)
Di1	4,68	4,275
Di2	3,87	
Dep1	6,03	6,07
Dep2	6,11	
De1	6,08	6,069
De2	6,06	
De3	6,08	
De4	6,07	
De5	6,05	
De6	6,10	
De7	6,06	
De8	6,06	
De9	6,08	
De10	6,05	
Diferencia espesor		0,069

Tabla 25. Medida de diámetros muestra 2.3 latón.

Con estas medidas se puede deducir que la capa de corrosión en la muestra es bastante uniforme, manteniendo un grosor que se puede considerar constante. Teniendo en cuenta las medidas de los extremos protegidos por la cinta aislante, se puede justificar mejor el valor de la masa posterior a la exposición, ya que en un extremo presenta una mezcla de adhesivo y corrosión que pueden incrementar la masa directamente.

El grosor de la muestra ha aumentado en 69 micras, lo que justifica la presencia de la capa de productos de corrosión en la superficie.

PIQUETA 3 (blanca)**3.1 Acero inoxidable A316L – masa previa a la exposición: 27'850 g**

En esta muestra apenas se perciben efectos superficiales debidos a la corrosión. El material mantiene un brillo original, aunque presenta una fina capa de polvo en la zona que ha estado expuesta a la atmósfera del Teide, haciendo que la muestra tome un ligero tono amarillento (Imágenes y).



Imagen 50. Muestra 3.1. acero inoxidable A316L, estado recibido. Tiempo de exposición: 365 días.



Imagen 51. Muestra 3.1: acero inoxidable A316L, estado recibido. Tiempo de exposición: 365 días.

Lo más remarcable es una mancha en el medio del tubo, presente únicamente en una mitad longitudinal, de un color más oscuro que el acero con ligeros destellos morados-azulados. Se puede apreciar con detalle en las Imágenes 51, 53 y 54.



Imágenes 52 y 53. Muestra 3.1 acero inoxidable A316L, estado para medición. Tiempo de exposición: 365 días.

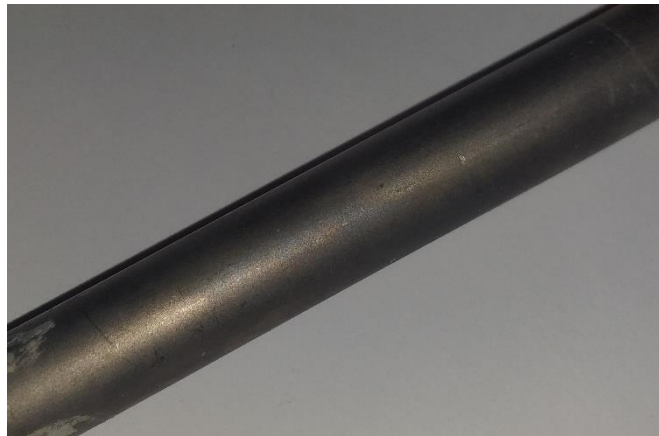


Imagen 54. Detalle muestra 3.1. Tiempo de exposición: 365 días.

Esto puede ser debido a que una de las caras de la muestra ha estado más expuesta a la corrosión que la otra, debido a la colocación de esta. Otra opción puede ser que la muestra haya estado en contacto con grasa.

- Masa con adhesivos: 23'871 g
- Masa sin adhesivos: **22'369 g**
- Longitud: 98'80 mm

La masa posterior resulta ser bastante diferente a la medida previa al ensayo Kesternich, siendo de más de 5 gramos. Esto es muy llamativo y un poco incoherente al tratarse de un acero inoxidable con características óptimas para esta situación. Por ello, se puede concluir que esta muestra pudo haberse sometido a algún corte de longitud a la hora de exponerla en los lomos del volcán, ya que es la única manera de justificar esta "pérdida" de más de 5 gramos de masa. Además, observando las conclusiones en el TFM de Amaia Garacocha Sáenz, el acero A316L perdió en total 0'0001 gramo, algo totalmente despreciable.

3.1. Acero inoxidable A316L		
Diámetro (mm)		Media (mm)
Di1	8,92	8,78
Di2	8,64	
Dep1	11,97	11,965
Dep2	11,96	
De1	11,96	11,966
De2	11,95	
De3	11,97	
De4	11,96	
De5	11,97	
De6	11,97	
De7	11,98	
De8	11,97	
De9	11,97	
De10	11,96	
Diferencia espesor		-0,034

Tabla 26. Medida de diámetros muestra 3.1 acero inoxidable A316L.

Según estas medidas, la muestra no presenta material de corrosión en su superficie. Por ello, se corrobora la suposición planteada previamente: en algún momento se redujo la longitud de la muestra, ya que los datos recogidos en el TFM mencionado anteriormente no corresponden a esta misma muestra, pero sí a una similar.

El espesor ha disminuido en 34 micras respecto la medida inicial del diámetro exterior. Esto puede ser tanto por pérdida de material, como por errores de medición, ya que se está comparando con los 12 mm, que es una simplificación de la medida. Al observar la superficie de la muestra, es difícil llegar a la conclusión de que ha perdido material, puesto que no presenta escamas ni láminas que se puedan desprender.

3.2 Titanio – masa previa a la exposición: 21'988 g

La mayor parte de la muestra mantiene intacto el brillo y color original del titanio, sin apenas diferencia entre las zonas protegidas por la cinta aislante y la zona expuesta directamente. A lo largo de todo el tubo, hay pequeños restos de tierra blanca y adhesivo. Además, presenta diversas muescas puntuales debido a golpes o choques con algo puntiagudo, aunque, de momento, no son relevantes en lo que se refiere a corrosión.



Imagen 55. Muestra 3.2 titanio, estado recibido. Tiempo de exposición: 331 días.



Imagen 56. Muestra 3.2 titanio, estado recibido. Tiempo de exposición: 331 días.

En una mitad longitudinal del tubo se aprecian diferencias frente a la otra mitad (aparecen en la Imagen 57), prácticamente intacta: uno de los extremos que ha estado protegido por la cinta aislante, presenta una zona casi rectangular de color más oscuro (marrón) que el de la muestra (Imagen 58). Este fenómeno es predominante en la parte que ha estado cubierta por la cinta aislante, pero está presente de forma más sutil a lo largo de la mitad longitudinal del tubo.



Imágenes 57 y 58. Muestra 3.2 titanio, estado para medición. Tiempo de exposición: 331 días.

A este color marrón se añade la presencia de una ligera rugosidad desde el extremo en el que nace este color hasta el otro extremo de la pieza.

- Masa con adhesivos y con trozo de piqueta (estado en el que se ha recibido la muestra): 29'598 g
- Masa sin adhesivos: **28'079 g**
- Longitud: 100'96 mm

En este caso ocurre lo mismo que en la muestra 3.1: el pesado previo al ensayo de corrosión no corresponde al de la muestra expuesta a la atmósfera canaria, por lo que la comparación no resulta útil ni relevante. Además, se trata de un material muy bueno, muy resistente y empleado en aplicaciones que tienen una gran exigencia térmica y de alta resistencia. También se debe tener en cuenta que esta muestra se incorporó más tarde a la exposición del Teide, por lo que quizás esta muestra se encargó con unas pequeñas diferencias frente a la muestra medida previa al ensayo Kesternich.

3.2. Titanio		
Diámetro (mm)		Media (mm)
Di1	9,33	9,23
Di2	9,13	
Dep1	11,91	11,915
Dep2	11,92	
De1	11,97	11,921
De2	11,91	
De3	11,94	
De4	11,91	
De5	11,92	
De6	11,89	
De7	11,94	
De8	11,89	
De9	11,90	
De10	11,94	
Diferencia espesor		-0,079

Tabla 27. Medida de diámetros muestra 3.2 titanio.

Las medidas del diámetro exterior expuesto corroboran que se trata de un material casi inmune a la corrosión, debido a que son prácticamente constantes. Sí que se debe tener en cuenta la franja marrón que ha aparecido a lo largo de la muestra, Imagen . Podría derivar en corrosión más agresiva con el paso del tiempo.

El espesor de la muestra ha disminuido 79 micras, lo que puede justificar la presencia de la franja marrón a lo largo de la probeta.

3.3 Aluminio anodizado – masa previa a la exposición: 8'656 g

Esta muestra presenta una fina capa blanquecina en la parte que ha estado permanentemente expuesta a la corrosión, que se asemeja a tierra en polvo (Imagen 60). Esta capa da una cierta rugosidad a la muestra. Aun así, el material mantiene su brillo mate original y no presenta otro efecto visible de corrosión.



Imagen 59. Muestra 3.3 aluminio anodizado, estado recibido. Tiempo de exposición: 365 días.



Imagen 60. Muestra 3.3 aluminio anodizado, estado para medición. Tiempo de exposición: 365 días.

A lo largo de la superficie, hay restos de adhesivos y tierra. Se intuye la marca de un código negro en la muestra. Al eliminar los adhesivos de la probeta, no se percibe ningún cambio superficial, a parte del polvo adherido en la probeta.

- Masa con adhesivos: 9'493 g
- Masa sin adhesivos: **8'477 g**
- Longitud: 98'42 mm

Resulta ser la muestra que menos ha variado su masa al comparar el dato previo a la exposición y el medido después de un año de exposición a la atmósfera corrosiva volcánica. Además, es la más ligera de las muestras con diámetro de 12 mm.

3.3. Aluminio anodizado		
Diámetro (mm)		Media (mm)
Di1	8,72	9,37
Di2	10,02	
Dep1	11,86	11,87
Dep2	11,88	
De1	11,89	11,887
De2	11,89	
De3	11,89	
De4	11,91	
De5	11,91	
De6	11,87	
De7	11,87	
De8	11,89	
De9	11,88	
De10	11,87	
Diferencia espesor		-0,113

Tabla 29. Medida de diámetros muestra 3.3 aluminio anodizado.

Estas medidas corroboran lo que se ha mencionado previamente en otros estudios: el aluminio anodizado es uno de los mejores materiales (o el mejor) en comportamiento frente a la corrosión. Si solamente se tuviera en cuenta la resistencia a la corrosión a la hora de construir un prototipo generador termoeléctrico, claramente deberían construirse de aluminio anodizado.

Según los cálculos, el espesor ha disminuido en 113 micras, una cantidad mucho mayor que la esperada y la mayor de todas las muestras. Esto se cree que es debido a un error al comparar la medida media del diámetro exterior con los 12'000 milímetros supuestos para las 7 muestras (se ha supuesto una medida inicial del latón de 6'000 mm), ya que esta probeta no muestra daños superficiales de corrosión.

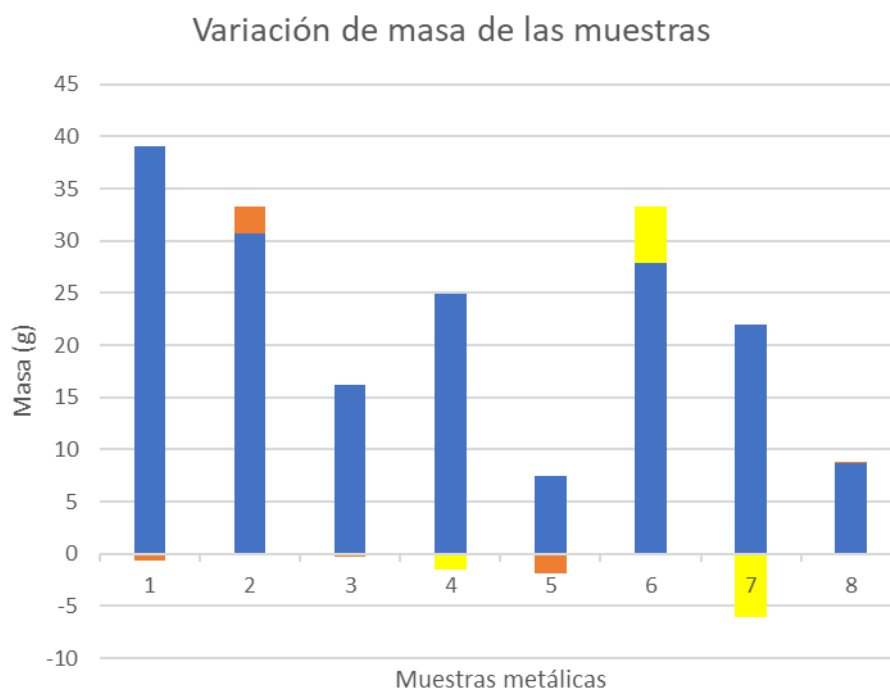
En la Tabla 30 aparece un resumen de la variación de la masa (en gramos) y del diámetro exterior (en milímetros) de cada muestra.

Materiales		Masa previa (g)	Masa final (g)	Variación de masa (g)	De previo (mm)	De post (mm)	Variación De (mm)
Piqueta 1	1.1 Acero galvanizado	39,038	39,709	-0,671	12	11,987	-0,013
	1.2 Cobre	30,672	28,001	2,671	12	11,871	-0,129
Piqueta 2	2.1 Plata	16,234	16,4558	-0,2218	12	12,689	0,689
	2.2 Acero inox A304	24,925	*26,383	-1,458	12	11,962	-0,038
	2.3 Latón	7,539	9,459	-1,92	6	6,069	0,069
Piqueta 3	3.1 Acero inox A316L	27,85	**22,369	5,481	12	11,966	-0,034
	3.2 Titanio	21,988	**28,079	-6,091	12	11,921	-0,079
	3.3 Aluminio anodizado	8,656	8,477	0,179	12	11,887	-0,113

Tabla 30. Resumen análisis de medidas de las muestras.

Notas: * Presenta un trozo de piqueta que altera el valor de la masa. ** Los valores de la masa previa no corresponden con la muestra estudiada posteriormente.

En la Gráfica 5, aparece la masa inicial (barras azules) de las muestras y la variación de la masa en cada muestra (barras naranjas y amarillas). En la representación, aparecen los números 1, 2, 3, ..., 8. Corresponden al orden en el que aparecen las muestras en la Tabla: 1.1, 1.2, 2.1, ..., 3.3. Siendo 1 = 1.1, 2 = 1.2, 3 = 2.1, ..., 8 = 3.3. Por lo que, 1 = acero galvanizado, 2 = cobre, 3 = plata, ..., 8 = aluminio anodizado.

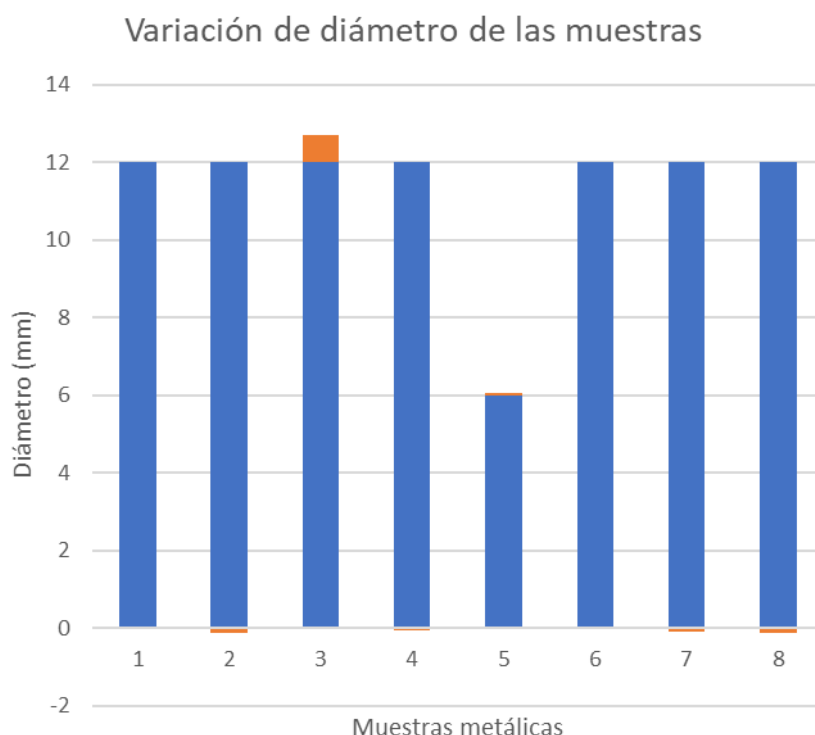


Gráfica 5. Variación de la masa (g) en cada muestra tras la exposición a la atmósfera del Teide.

De color naranja, aparece la variación de masa que ha sufrido cada muestra metálica. Aparece debajo del eje horizontal en el caso en el que la masa ha disminuido y, por encima de la medida inicial (barra azul), en el caso de presentar un aumento de masa. Los valores de la variación de la masa de las muestras 4, 6 y 7 (respectivamente, 2.2, 3.1 y 3.2) aparece en amarillo debido a que son las que presentan incoherencias, como se ha mencionado anteriormente.

Esta representación gráfica ayuda a identificar la muestra que más cambio ha experimentado. En este caso, sin tener en cuenta las muestras que presentan medidas incoherentes, es necesario diferenciar los dos fenómenos que han ocurrido: aumento de masa y disminución de masa. Por ello, la muestra que ha perdido mayor cantidad de masa es el latón, y la muestra que ha ganado mayor masa es el cobre. Esto significa que la muestra que presenta mayor cantidad de productos de corrosión es el cobre y la que más se ha corroído en su interior/superficie es el latón.

En la Gráfica 6, aparecen representados los diámetros iniciales de las muestras (barras azules) y la variación que han experimentado (barras naranjas). Las barras naranjas que aparecen por debajo del eje horizontal (variación de diámetro negativa) representan que las muestras pertinentes han sufrido una reducción de su diámetro exterior. Las barras naranjas que aparecen en la parte superior de las azules representan un incremento positivo de diámetro, por lo que la muestra presenta productos de corrosión adheridos a la superficie.



Gráfica 6. Variación del diámetro (mm) de las muestras tras la exposición a la atmósfera del Teide.

Se puede apreciar visualmente qué muestra presenta mayor variación de su diámetro exterior tras su exposición a la atmósfera corrosiva del Teide, pero es necesario separar dos fenómenos: el incremento de diámetro y el aumento de diámetro. En este caso, y teniendo en cuenta todo lo mencionado en este apartado, la muestra que mayor aumento de diámetro presenta es la plata, y la muestra con mayor disminución es el cobre. Detrás, le podría seguir el aluminio anodizado, pero se cree que esta “disminución” de diámetro se trata en realidad de imprecisión en las medidas, ya que, tomando de base los artículos analizados, resulta casi imposible que este material pierda tamaño en estas circunstancias, a pesar de ser extremas.

6. Conclusiones

Debido a la declaración del Estado de Alarma, este Trabajo de Fin de Grado se ha visto limitado en el cumplimiento de todos los objetivos. Aun así, se han podido completar varios de ellos y se ha realizado un estudio exhaustivo del comportamiento de los materiales frente a la corrosión atmosférica en diferentes ambientes, como volcánicos y atmósferas controladas.

Con lo cual, se han podido completar con éxito varias etapas del plan inicial. Se ha estudiado la labor que lleva a cabo el grupo de investigación ITF con el Proyecto Electrovolcán y las etapas previas a la colocación de las muestras en el Teide; se ha analizado la atmósfera volcánica del Teide para comprender mejor el efecto que produce en los materiales; se ha estudiado y examinado al detalle el estado del arte en cuanto al deterioro de los diferentes materiales y estructuras, debido a la corrosión en atmósferas con características comunes a la de las fumarolas volcánicas; se han valorado las posibles opciones de barreras frente a la corrosión; se han investigado y descrito los ensayos previos de corrosión a muestras metálicas; y finalmente, se ha llevado a cabo un análisis superficial de las muestras, como es el pesado y toma de medidas, descripción visual de la superficie y comparación con los estados iniciales.

La revisión bibliográfica realizada ha consistido en conocer y estudiar todos los trabajos que existen hasta el momento en análisis de comportamiento de materiales metálicos frente a corrosión en atmósferas volcánicas y se ha ampliado con trabajos en otros campos de atmósferas diferentes, siempre con presencia de azufre. Contrastando todos los artículos analizados, se puede asegurar que el cobre es un metal muy débil frente a la corrosión, afectándole de forma muy rápida la presencia de azufre. También se comprueba que, frente a la presencia de la propia lava, ningún metal puede quedar intacto. Eso sí, algunas aleaciones de acero que estén compuestas de molibdeno, wolframio u otras tierras raras pueden asegurar un comportamiento frente a la corrosión prácticamente de inmunidad. También resultan muy interesantes las aleaciones de níquel y cromo, porque presentan la mayor resistencia a corrosión de los metales estudiados.

Con todo este análisis realizado, se puede concluir que los metales que más sufren la corrosión son los “tradicionales”, es decir, el cobre, la plata y el latón. Resulta que son fáciles de obtener, más baratos que otros y muy maleables. El cobre es un material que se debe tener en cuenta, ya que está siempre presente en circuitos conductores, ya sea de electricidad o de temperatura. Esto lo convierte en un material indispensable, aunque también débil ante esta situación extrema. Por esto, va a resultar indispensable emplear un recubrimiento para disminuir al máximo posible los daños que pueda sufrir. Dadas las extremas circunstancias en las que se van a encontrar los prototipos del Teide, se recomienda el empleo de resinas epoxi como recubrimiento, no solo por su protección sobresaliente ante la corrosión, sino también por su alta resistencia mecánica. Igualmente, el latón ha resultado ser uno de los metales que más ha sufrido los efectos de la corrosión y puede que se empleen válvulas de admisión de este material en los prototipos de generadores termoeléctricos que se desean instalar en el Teide. Se recomienda que se emplee una pintura de revestimiento para esta válvula, ya que desnuda sufrirá rápidamente los efectos corrosivos.

Si se opta por no emplear recubrimientos, el aluminio anodizado ha resultado ser el ideal con gran diferencia frente al resto de metales, ya que reaccionan con el azufre del ambiente. Este metal resulta muy ligero y quizás no aporte la robustez necesaria para los prototipos, por lo que se podría optar por un acero inoxidable de aleación, tanto A304 como A316L, sin poder elegir cuál es mejor con tan solo el análisis superficial realizado. Varios estudios concluyen que los

aceros inoxidables son una buena opción para ambientes con azufre, aunque no son tan buenos conductores térmicos como el cobre.

El otro material que prácticamente no se ha visto afectado por la corrosión ha sido el titanio, pero resulta ser un metal con características sobresalientes que se desaprovecharían en esta aplicación, siendo una de ellas, por ejemplo, la biocompatibilidad. Por ello, no sería rentable emplear este material para los prototipos de generación termoeléctrica.

Se espera que todo este proceso realizado pueda tener continuidad en el futuro, siendo útil para el Proyecto Electrovolcán. Quedan varias etapas y objetivos por cumplir en este ámbito que podrán verse ayudados por el presente papel. Por ello, se han planteado los pasos a dar en las siguientes fases, para que el plan de ensayos resulte más sencillo y el objetivo global se pueda alcanzar de forma más sencilla

Varios objetivos no se han podido cumplir por las limitaciones que ha supuesto no poder acceder a los laboratorios desde marzo por el COVID-19, como la medición de los productos de corrosión en las muestras, observación a microscopio electrónico de barrido, rayos X y el ensayo de las muestras. Debido a esto, la bibliografía se ha revisado de forma más profunda que la decidida inicialmente, para conseguir obtener información independientemente de no haber podido obtener resultados en el laboratorio.

Ha resultado ser un Trabajo de Fin de Grado diferente al esperado en el inicio, pero sorprendentemente productivo y didáctico, con un enfoque más teórico y que ha requerido un nivel de comprensión, concisión y selección de información grande, del que sencillamente se ha podido aprender y reflexionar.

7. Planes de futuro

Debido a que este Trabajo de Fin de Grado se ha visto obligado a seguir un planteamiento más teórico que el inicial debido a la situación generada por el COVID-19 y por tanto, a la imposibilidad de entrar en los laboratorios de la Universidad, queda abierta una gran oportunidad para la realización de experimentos y estudios en laboratorio.

Con el fin de conseguir un estudio completo del efecto de la corrosión de la atmósfera del Teide en las muestras que estuvieron expuestas durante un año, será totalmente necesario llevar a cabo los siguientes ensayos con las muestras:

- El corte de las mismas, por la mitad, para poder estudiar una de ellas en el laboratorio de la universidad y enviar la otra mitad a un laboratorio externo y poder comparar ambos resultados.
- Pulido y empastillado de las muestras en el laboratorio de la universidad. Este proceso es requisito para poder completar la observación de las muestras a nivel microscópico.
- Análisis microscópico: se debe realizar para conseguir comprender el comportamiento de la corrosión y los efectos que tiene en la estructura interna de los metales, cómo afecta a la resistencia mecánica, los granos del material, etc.
- Estudio con Microscopio Electrónico de Barrido:
- Difracción de rayos X: se realizará un análisis químico de los productos de corrosión, para identificar al detalle los que se encuentran en cada muestra.
- Ensayos mecánicos: se trata de otra forma de comprobar y estudiar el efecto generado por la corrosión en los metales expuestos. Resulta importante, ya que los prototipos de generación termoeléctrica deben ser muy resistentes al encontrarse en situaciones geográficas complicadas.
- Medición de conductividad térmica: es un aspecto realmente importante a tener en cuenta, debido a que el objetivo del Proyecto Electrovolcán es obtener energía eléctrica del calor interno de la Tierra. Es necesario disminuir al máximo las pérdidas térmicas, es decir, maximizar la transmisión del calor.
- Recubrimientos para metales: como se ha estudiado, es una alternativa muy interesante para aplicar a varios metales que son muy sensibles a la corrosión, como el cobre o el latón. Se puede realizar algún ensayo para comprobar cómo mejora o no el comportamiento de los materiales expuestos a ambientes corrosivos con recubrimiento, si resulta rentable o es mejor apostar directamente por metales más resistentes a la corrosión por sí mismos.

Por último, a pesar de que se haya realizado un estudio exhaustivo de los artículos existentes relacionados con los ambientes corrosivos volcánicos, se puede completar en líneas futuras analizando el comportamiento de diferentes recubrimientos, para encontrar la mejor combinación de revestimiento-metal. Así se podría conseguir una fabricación de prototipos de generadores termoeléctricos lo más eficiente posible.

8. Bibliografía

- [1] Rowe DM. Thermoelectrics handbook macro to nano. 1st ed. Boca Raton, FL: CRC Press; 2006. D.M. Rowe. CRC Handbook of Thermoelectrics. CRC Press Inc. Boca Raton, 2006a.
- [2] M. Watanabe, A. Hokazono, T. Handa, T. Ichino, and N. Kuwaki, "Corrosion of copper and silver plates by volcanic gases," *Corros. Sci.*, vol. 48, no. 11, pp. 3759–3766, 2006, doi: 10.1016/j.corsci.2005.12.009.
- [3] M. Forslund, C. Leygraf, in: "Proceedings of the Second International Symposium on Corrosion and Reliability of Electronic Materials and Devices PV93-1", The Electrochemical Society, 1993, p. 486.
- [4] T.E. Graedel, J.P. Franey, G.W. Kammlott, J.M. Vandenberg, J. Electrochem. Soc. 134 (1987) 1632.
- [5] C. Leygraf, T.E. Graedel, "Atmospheric Corrosion", Wiley, New York, 2000.
- [6] B.I. Rickett, J.H. Payer, J. Electrochem. Soc. 142 (1995) 3723.
- [7] K. M. Htun. "Materials compatibility with the volcanic environment". University of Hawaii. Honolulu, Hawaii, 8th March 1984.
- [8] P. S. Mohan, M. Sundaram, S. Guruvjah. "Corrosion of metals in Sulphur dioxide atmosphere. A laboratory study". Key Engineering Materials vols. 20-28, pp. 179-184, 1988, doi: 10.4028/www.scientific.net/KEM.20-28.179.
- [9] D. L. Douglass (Division 5831), J. T. Healey (Division 5822). "The corrosion of some pure metals in basaltic lava and simulated magmatic gas at 1150°C". SAND79-1981, Unlimited release. Sandia Laboratories, printed December 1979.
- [10] K. A. Lichti, N. A. Gilman, N. Sanada, Y. Kurata, H. Nanjo, J. Ikeuchi, B. W. Christenson. "Corrosion chemistry of some volcanic environments". 18th NZ Geothermal Workshop 1996.
- [11] M. L. Allan, D. Otterson, C. C. Berndt. "Plasma sprayed Ni-Al coatings for safe ending heat exchanger tubes". BNL-66149. Informal Report. November 1998. New York. No. DE-AC02-98CH10886.
- [12] Manuel Fernández-Cánovas, Jaime C. Gálvez, Patxi Goicolea Marin. "Estudio del comportamiento mecánico y frente a corrosión de armaduras pasivas de acero revestidas con resina epoxi". Volumen 61, nº257, 91-104. Julio-septiembre 2010. ISSN: 0439-5689.
- [13] Leyre Catalán, Patricia Aranguren, Miguel Araiz, Gurutze Pérez, David Astrain. "New Opportunities for Electricity Generation in Shallow Hot Dry Rock Fields: A Study of Thermoelectric Generators with Different Heat Exchangers". Institute of Smart Cities, Public University of Navarre, Pamplona, Spain. 4th September 2019.
- [14] Gurutze Pérez. "Diseño y desarrollo experimental de prototipos para la generación de electricidad mediante efecto termoeléctrico en anomalías geotérmicas superficiales de

origen volcánico: Aplicación al Parque Nacional de Timanfaya (Lanzarote) y al edificio en el Teide (Tenerife). Pamplona, 2017.

- [15] Gurutze Pérez. “Proyecto Investigador. Capítulo IV. Proyecto de Investigación: Estudio y optimización de materiales y contactos en aplicaciones termoeléctricas para el desarrollo de sistemas de aprovechamiento de calor residual en la generación de energía eléctrica”.

ITER. Instituto Tecnológico y de Energías Renovables (2018). *Diseño y desarrollo experimental de prototipos para la generación eléctrica mediante efecto termoeléctrico en anomalías geotérmicas superficiales de origen volcánico: aplicación en los sistemas volcánicos de Timanfaya (Lanzarote) y Teide (Tenerife)*. Recuperado de:

<https://www.iter.es/portfolio-items/electrovolcan/>

España. Pamplona. Institute of Smart Cities, Universidad Pública de Navarra. 4 de septiembre de 2019. *New Opportunities for Electricity Generation in Shallow Hot Dry Rock Fields: A Study of Thermoelectric Generators with Different Heat Exchangers*, Leyre Catalán, Patricia Aranguren, Miguel Araiz, Gurutze Perez, David Astrain.

Bélgica. Bruselas, 2018. European Copper Institute. Copper Alliance. *Copper Properties*. Recuperado de:

<https://copperalliance.eu/about-copper/copper-and-its-alloys/properties/>

España. Comunidad Canaria. Gobierno de Canarias. 2019. Producción bruta, disponibilidad y consumo de energía eléctrica por islas de Canarias y periodos. Recuperado de:

<http://www.gobiernodecanarias.org/istac/jaxi-istac/tabla.do>

Universidad de Málaga. Colección Científico-Técnica. “Cuprita”. Recuperado de:

<http://www.uciencia.uma.es/Coleccion-cientifico-tecnica/Mineralogia/Galeria/Cuprita>

BBC. News Mundo. 23 de abril 2015. Los cinco países con más volcanes activos. Recuperado de:

https://www.bbc.com/mundo/noticias/2015/04/150423_volcanes_activos_cinco_mundo_lp

El Diario Vasco. Tecnología Innova+. GILEAD. EFE, 12 de julio de 2019. “La NASA optimiza las naves Voyager para el espacio interestelar”. Recuperado de:

<https://www.diariovasco.com/tecnologia/nasa-optimiza-naves-20190712072754-nt.html?ref=https:%2F%2Fwww.google.com%2F>

Royal Society of Chemistry. Chemistry World. Rachel Brazil, “The nanocoatings holding back corrosion” 29th June 2018. Recuperado de

<https://www.chemistryworld.com/features/the-nanocoatings-holding-back-corrosion/3009097.article>

PM. Production Machining. Greg Foltz, “Preventing Metal Corrosion with Metalworking. Corrosion and Metalworking Fluids”, 15th May 2003. Recuperado de

<https://www.productionmachining.com/articles/corrosion-and-metalworking-fluids>

Hempel. Recubrimientos contra las fuerzas de la naturaleza. Recuperado de

<https://www.hempel.es/es-ES>

Universidad Politécnica de Valencia. “4.10. Corrosión selectiva o desaleante”. Recuperado de

https://www.upv.es/materiales/Fcm/Fcm12/pfcm12_4_10.html

RS Components. Su partner digital de soluciones industriales. Módulo Peltier. Recuperado de

<https://es.rs-online.com/web/p/modulos-peltier/4901323/>

BE Basor. Cable Tray Specialist. “Soluciones para la costa. Extracción onshore de crudo y energías geotermales. El poder de la química”. Valencia, 2016. Recuperado de

<https://www.basor.com/petroquimica/>